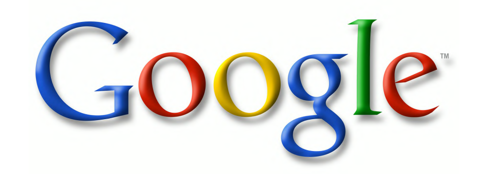
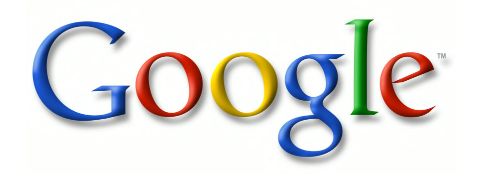




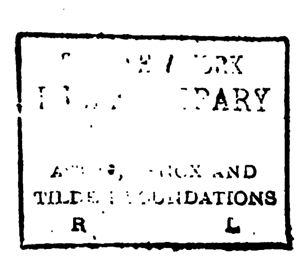

3 3433 06906871 0

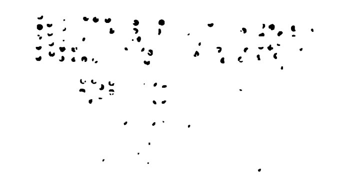












JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

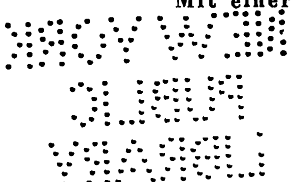
RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

JAHRGANG 1844.

DRITTER BAND.

Mit einer Kupfertafel.



LEIPZIG 1844.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

DREI UND DREISSIGSTER BAND.

Mit einer Kupfertafel.

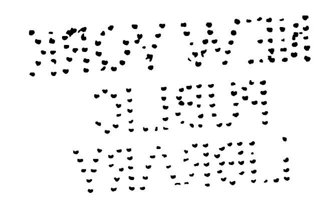
UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ELSNER, FISCHER, HERMANN, JEMSEN, v. KOBELL, PRÜCKNER, REICH, SCHUBERT, SCHWEIZER, VOGEL jun., WÖHLER.

LEIPZIG 1844.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt des drei und dreissigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ueber das Atomgewicht des Eisens. Von O. L. Erdmann und R. F. Marchand 1

II. Ueber den Aluminit und die verschiedenen bei Halle gefundenen Varietäten desselben. Von R. F. Marchand . . 6

III. Ueber die Entstehung eines matt weissen Ueberzuges auf metallenen Gegenständen, in Cyankalium-Goldlösungen. Von Dr. L. Elsner 18

IV. Ueber die chemische Zusammensetzung des rheinischen Cements (Trass, Dukstein). Von Dr. L. Elsner 21

V. Ueber die Gefährlichkeit des Pyrophors aus Brechweinstein. Von Dr. L. Elsner 27

VI. Ueber die Producte der Einwirkung des Schwefelammoniums auf einige organische Körper, und über die copulirten Säuren der Chlornaphtalinverbindungen. Von Dr. N. Zinin 29

VII. Ueber das Athamantin, das Limon und die Analyse einer thierischen Concretion 39

VIII. Vorkommen des Cumarins im Waldmeister (*Asperula odorata*). Von C. Ph. Kosmann 55

IX. Physiologische Untersuchungen über die nährenden Substanzen. Von C. Bernard (aus Villefranche) u. Barreswill 58

X. Zusammensetzung des Nilschlammes. Von Lassaigne . . 61

XI. Ueber die Gegenwart des phosphorsauren Kalkes in den Weinen. Von Colin 62

XII. Ueber die Einwirkung der Borsäure auf den Alkohol und den Holzgeist. Von Ebelmen 63

Literatur.

Seite

Zweites Heft.

XIII. Ueber die elektro-chemische Ueberziehung der Metalle mit Oxyden. Von Becquerel. (Auszug) 65
XIV. Bericht über eine Abhandlung von Paul Thénard über die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff 79
XV. Untersuchungen russischer Mineralien. Von R. Hermann. 2. Fortsetzung 87
XVI. Ueber den Zucker. Von Schützenbach 99
XVII. Ueber die Wirkung des Zuckers in der Nahrung der körnerfressenden Thiere. Von Felix Letelletier . . . 108
XVIII. Untersuchung des afrikanischen Guano. Von E. F. Teschemacher 120
XIX. Untersuchung des afrikanischen Guano. Von W. Francis 122
XX. Literarische Nachweisungen 127
Literatur.

Drittes und viertes Heft.

XXI. Ueber die Respiration der Frösche. Von R. F. Marchand. (Mit einer Kupfertafel.) 129
XXII. Vergleichende Analyse der von einer Turteltaube genossenen Nahrung und der ausgeschiedenen Excremente, zur Feststellung der Frage: ob bei der Respiration der Körnerfresser Stickstoff ausgehaucht werde? Von Boussingault 173
XXIII. Ueber die Zersetzung des Jodäthers durch die Wärme. Von E. Kopp 182
XXIV. Ueber den Jodäther (Jodäthyl). Von R. F. Marchand 186
XXV. Ueber das *Jaune indien* und die darin enthaltene organische Säure (*Euxanthinsäure*). Von O. L. Erdmann . 190
XXVI. Ueber das Parietin, einen gelben Farbstoff, und über die anorganischen Bestandtheile der Flechten. Von Robert D. Thomson 210
XXVII. Ueber das Asaron 221
XXVIII. Chemische Untersuchung des am 16. September 1843 in der Nähe des Dorfes Klein-Wenden im Kreise Nordhausen niedergefallenen Meteorsteines. Von Rammelsberg . . 229
XXIX. Ueber die Titansäure. Von H. Rose 233
XXX. Ueber die Natur des (sogenannten) Silbersuperoxyds, ein Beitrag zur Geschichte des Silbers. Vom Prof. Fischer in Breslau 237
XXXI. Bemerkungen über den Zuckergehalt der sogenannten sibirischen Runkelrübe. Von R. Hermann 246
XXXII. Ueber den Ursprung des Purree 248
XXXIII. Ueber das Idryl 249
XXXIV. Chemische Notizen. Von Dr. Schubert, Privatdocent in Würzburg 253
Literatur.

Seite

Fünftes Heft.

XXXV. Beiträge zur Kenntniss und Bereitung des Ultramarins, insbesond. in fabrikmässiger Hinsicht. Von C. P. Prückner, Chemiker und Fabrikbesitzer zu Hof 257
XXXVI. Untersuchungen russischer Mineralien. Von R. Hermann. (3. Fortsetzung) 282
XXXVII. Einige Notizen über rothes und blaues Glas. Vom Prof. Dr. Schubarth 300
XXXVIII. Ueber das Guajacharz. Von J. J. Pelletier u. H. Deville 316
XXXIX. Ueber das Kreosot. Von H. Deville 318
Literatur.

Sechstes Heft.

XL. Ueber die Verbindungen zweier neuer platinhaltiger alkalischer Basen. Von J. Reiset. 321
XLI. Beiträge zur Kenntniss der Schwefelalkalien in Beziehung auf ihre Anwendung zur Bereitung des Schlippe'schen Salzes. Von C. E. Jemsen. 336
XLII. Ueber die Darstellung des schwefelunterschwefelsauren Kali's. Von Mathieu Plessy. 348
XLIII. Ueber einige mekonsaure und komensaure Salze. Von John Stenhouse. 353
XLIV. Ueber einige Versuche, die in der Absicht unternommen wurden, das Explodiren des Schiesspulvers während des Aufbewahrens zu verhindern. Von Fadéieff. 363
XLV. Ueber eine Classe von Doppelsalzen, welche Natron, Magnesia und Schwefelsäure enthalten. Von A. R. Arrott. . 372
XLVI. Ueber das Vorkommen des Phosphors im Leberthran des Rochens. Von Gobley. 374
XLVII. Bericht über eine neue Reihe von Doppelsalzen. Von J. A. Poumarède. (Auszug.) 376
XLVIII. Ueber eine neue Verbindung des Schwefels mit dem Chlor und Sauerstoff. Von E. Millon. 380
XLIX. Literarische Nachweisungen. 383
Literatur.

Siebentes und achtes Heft.

L. Ueber das specifische Gew. der Platina. Von R. F. Marchand. 385
LI. Ueber die Fortschritte der Galvanographie. Vom Prof. Dr. v. Kobell. 390
LII. Ueber die galvanische Anfertigung erhabener Typen, welche gleich den Holzschnitten gedruckt werden können. Vom Prof. Dr. v. Kobell. 396
LIII. Ueber das Vorkommen des salpetersauren Natrons in dem Wasser der Brunnthalerquelle bei München. Von Dr. Vogel jun. 398

Seite
LIV. Ueber ein Nickelerz von Lichtenberg bei Steben in Baiern. Vom Prof. Dr. v. Kobell. 402
LV. Ueber das Osmium. Von Edm. Frémy. 407
LVI. Ueber die Kieselsäureäther. Von Ebelmen. 417
LVII. Darstellung der krystallisirten Essigsäure. Von Melsens. 419
LVIII. Ueber die Dichtigkeit der Dämpfe der Essigsäure, Ameisensäure und Schwefelsäure. Von A. Bineau. 423
LIX. Ueber die Dichtigkeit des Essigsäuredampfes bei verschiedenen Temperaturen. Von A. Cahours. 427
LX. Ueber Catechusäure. Von John Thomas Cooper. . . . 429
LXI. Ueber eine neue Methode für die Analyse des Blutes und über die chemische Constitution der Blutkörperchen. Von Figuier. 432
LXII. Ueber das Amylon und einige seiner Verbindungen. Von Blondeau de Carolles. 439
LXIII. Ueber die Producte der trocknen Destillation des buttersauren Kalkes. Von G. Chancel. 453
LXIV. Ueber die Producte der trocknen Destillation des Drachenblutes. Von A. Glénard und Ch. Boudault. 459
LXV. Ueber die Einwirkung der Säuren und Basen auf den Brechweinstein. Von Dr. E. Schweizer in Zürich. 470
LXVI. Notiz über das Kohlenoxydgasgebläse. Von F. Reich. . 477
LXVII. Ueber das Chlorophyll. Von G. J. Mulder. 478

Hierbei das Register über die 3 Bände des Jahrgangs 1844.

I.

Ueber das Atomgewicht des Eisens.

Von

O. L. Erdmann u. ***R. F. Marchand.***

Das Atomgewicht des Eisens, dessen man sich bei den chemischen Berechnungen bisher bediente, ist durch Berzelius im J. 1809 auf die Weise bestimmt worden, dass er schwedisches Claviersaiteneisen in Eisenoxyd verwandelte; 100 Theile Eisen gaben 143,5 Th. Eisenoxyd. Dabei war gefunden worden, dass das Eisen 0,005 Th. seines Gewichtes an Kohle enthielt; demnach gaben 100 Th. Eisen 144,25 Eisenoxyd, woraus sich das Atomgewicht des Eisens zu 339,2 berechnete *). Diese Untersuchung, zu einer Zeit angestellt, als man noch kein sicheres Mittel kannte, die Kohle genau im Eisen zu bestimmen, als man noch nicht wusste, dass eine nicht unwesentliche Menge Silicium selbst in den scheinbar reinsten Eisensorten enthalten zu sein pflegt, musste ein zu niedriges Atomgewicht für das Eisen geben.

Eine Reihe von Stromeyer in Verbindung mit Wackenroder angestellter Versuche, durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgas ausgeführt, welche Wackenroder später veröffentlicht hat **), zeigten, dass das Eisenoxyd weniger Sauerstoff enthalten müsse, als nach der obigen Zahl sich ergeben würde.

Diese Angabe bewog Berzelius, zufolge einer so eben in der *Ofversigt af Kongl. Vetenscaps Akademiens Förhandlingar* erschienenen Mittheilung, Hrn. Svanberg zu einer neuen Untersuchung des Atomgewichts vom Eisen zu veranlassen, welche derselbe gemeinschaftlich mit Hrn. Norlin ausgeführt hat.

---

*) *Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogi, T. III. S.* 218.

**) Archiv d. Pharmacie, Bd. XXXVI. S. 23.

Ihre Versuche sind zweierlei Art: 1) Oxydation des Eisens mittelst Salpetersäure, Eintrocknung des salpetersauren Eisens und Glühen des Rückstandes. 2) Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgas, das durch eine Lösung von Bleioxyd in Kali gewaschen und sodann durch Chlorcalcium getrocknet worden. Nach jeder dieser Methoden wurden sieben Versuche angestellt.

Bei den Oxydationsversuchen glaubten sie zu finden, dass, wenn sie in Platintiegeln angestellt wurden, der katalytische Einfluss des Metalles während des Glühens einen geringen Sauerstoffverlust beim Eisenoxyd zur Folge habe, an den Stellen, wo das Oxyd das Platin unmittelbar berührte. Es wurden daher nur die in Glaskolben ausgeführten Versuche für gut angesehen. Aus den auf diese Weise angestellten sieben Versuchen ergab sich das Atomgewicht des Eisens im Minimum zu 348,72, im Maximum zu 349,523.

Die Reductionsversuche geschahen unter Beachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln, damit sowohl das Eisen vollständig reducirt, als auch die Condensation von Gas in dem reducirten Metalle verhindert werde. Diese Versuche gaben für das Atomgewicht des Eisens im Minimum 350,093, im Maximum 350,828. Die Mittelzahl aller 14 Versuche giebt das Atomgewicht des Eisens im leeren Raume = 350,809, wonach das Eisenoxydul 22,2436 Proc., das Eisenoxyd 30,0114 Proc. Sauerstoff enthält.

Dieses Resultat weicht fast um 10 Einheiten von dem bisher angenommenen Atomgewichte ab. Diess bewog Berzelius, dasselbe durch eigene Versuche zu prüfen. Zu diesen Versuchen bediente er sich eines Eisens, welches in der Gussstahlfabrik des verstorbenen Bergraths Broling in kleinen Stücken mit metallfreiem Glase und Eisenoxydul gemengt und darauf mit Coaks in einem Tiegel von feuerfestem Thone niedergeschmolzen, dabei also durch den Einfluss des Eisenoxyds beim Schmelzen so viel wie möglich von Kohle und Kiesel befreit worden war. Dieses Eisen wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung im Platintiegel zur Trockne verdunstet und der Rückstand im bedeckten Tiegel geglüht.

Ein Versuch, auf diese Weise angestellt, gab für das Atomgewicht des Eisens 350,27, der andere 350,369. Diese Zahlen fallen zwischen das von den Herren Svanberg und Norlin gefundene Minimum und Maximum und bestätigen also deren Resultat.

Sobald wir durch die Güte des Hrn. v. Berzelius Nachricht von diesen Versuchen erhalten hatten, deren Resultate in Beziehung auf den in unserer Abhandlung über die Atomgewichte des Kupfers etc. (s. d. Journ. Bd. XXXI. S. 386) bezeichneten Gesichtspunct für uns ein ganz specielles Interesse darboten, verfehlten wir nicht, durch eigene Versuche uns von ihrer Richtigkeit zu überzeugen.

Wir haben uns dabei auf die Reduction des Eisenoxyds beschränkt, da sie jedenfalls ein genaueres Resultat erwarten liess als die Oxydation des Eisens.

Wir benutzten zu diesen Versuchen ein sehr fein vertheiltes Oxyd, welches wir durch Glühen von oxalsaurem Eisenoxydul bei Zutritt der atmosphärischen Luft, oder auch in Sauerstoffgase erhielten. Die erste Reihe der Versuche war mit gefälltem oxalsaurem Eisenoxydul angestellt, welches durch Vermischen reiner Oxalsäure mit schwefelsaurem Eisenoxydul erhalten wurde. Das letztere Salz war durch Auflösen von reinem, aus Claviersaiten und reinem Schwefel dargestelltem Schwefeleisen in destillirter Schwefelsäure bereitet. Es wurde mehrmals umkrystallisirt, so dass seine Reinheit nicht in Zweifel zu ziehen war.

Das gefällte Salz wurde mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Es verdunstete an der Luft bei gelinder Glühhitze völlig zu Eisenoxyd; wenn man es öfters in flachen Platingefässen unter Umrühren wieder durchglüht, so ist keine Spur von Oxydul darin zurückgeblieben. Der Versuch 5 der ersten Reihe ist mit einem so dargestellten Oxyde unternommen. Die anderen waren nachher mit Salpetersäure befeuchtet und durchgeglüht worden. Es zeigte sich hierbei jedoch keine wesentliche Differenz, so dass diese Vorsichtsmaassregel nicht erforderlich erscheint.

Zu der zweiten Reihe der Versuche diente ein Oxyd, aus oxalsaurem Eisenoxydul dargestellt, welches durch Reduction von saurem oxalsaurem Eisenoxyd im Sonnenlichte erhalten worden war. Das völlig ausgewaschene reine Oxydulsalz wurde geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet und noch einmal durchgeglüht, bis sich im Platintiegel nach mehrmaligem Glühen keine Gewichtsdifferenz zeigte. Das Ausglühen darf nicht im Ofenfeuer geschehen, da sich hier, wie bei dem Kupferoxyde, das Oxyd theilweise zu Oxydul reducirt, wie diess sogar beim Schmel-

zen von eisenoxydhaltigen Silicaten, z. B. den Granaten, der Fall ist. Die grüne Farbe, die sie beim Schmelzen im Ofenfeuer annehmen, rührt davon her, woraus sich auch der Gewichtsverlust, den sie hierbei erleiden, erklärt; beim Glühen des gepulverten Minerals tritt an der Luft die rothe Farbe wieder hervor, und zugleich zeigt sich eine Gewichtszunahme.

Nach der Reduction des Oxyds ist es schwierig, das erhaltene Metall beim Austreiben des Wasserstoffgases durch atmosphärische Luft vor einer partiellen Oxydation zu schützen, selbst wenn das Metall während der Reduction einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt war. So ergab sich, als 29,2576 Gr. Eisenoxyd zur Reduction angewandt worden waren, bei der ersten Wägung das Gewicht des Eisens = 20,521 Gr., nach noch einmaligem Glühen in Wasserstoffgas und Austreiben desselben durch Luft aber wog der Rückstand 20,551 Gr. Die Oxydation während des Darüberleitens der atmosphärischen Luft hatte also weiter zugenommen als vorher. Wir wandten aus diesem Grunde und zugleich um die nicht ganz sichere Berechnung für die Reduction auf den luftleeren Raum zu umgehen, dieselbe Methode an, welche wir bei der Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoffgas angeführt haben, nämlich die Wägung im luftleeren Raume, indem wir die Röhre, in der die Reduction vorgenommen wurde, luftleer wogen und das Gewicht des angewandten Eisenoxyds, wie das des erhaltenen Eisens gleichfalls im luftleeren Raume bestimmten.

Die letztere Wägung musste eine sehr wenig zu niedrige Zahl geben, da der Raum mit sehr verdünntem Wasserstoffgase angefüllt war, während er vorher verdünnte atmosphärische Luft enthalten hatte. Indessen war die Verdünnung auf 1 Linie Barometerdruck gebracht worden, daher bei dem Volumen des nicht erfüllten Raumes der Röhre von circa 20 — 30 Cb.C. keine merkliche Differenz hieraus entstehen konnte; jedenfalls war sie ein so geringer Bruchtheil der ganzen Belastung der Wage, dass von einem Einflusse dieses Fehlers auf das Resultat nicht die Rede sein kann. Das Verfahren bei der Reduction war ganz dasselbe, welches wir bei der Kupferoxydreduction beschrieben haben; sie wurde meist über Spiritusflammen vorgenommen und nur einmal im Kohlenfeuer. Der Wasserstoff war nach einander durch eine Auflösung von Bleioxyd in Kali, Sublimat-

Lösung, concentrirte Schwefelsäure, schwefelsaure Silberoxydlösung und endlich über trocknes kaustisches Kali geleitet worden. Er war völlig geruchlos und brannte mit nicht sichtbarer Flamme. Bei den einzelnen Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten:

1. Reihe.

35,2576	Gr. Eisenoxyd	gaben	24,685	Eisen	= 70,013 Proc.
24,2360	- —	—	16,956	—	= 69,962 —
29,2576	- —	—	20,4752	—	= 69,979 —
16,5210	- —	—	11,56975	—	= 70,030 —
27,2189	- —	—	19,0470	—	= 69,977 —

2. Reihe.

14,251	Gr. Eisenoxyd	gaben	9,982	Eisen	= 70,044 Proc.
9,155	- —	—	6,410	—	= 70,015 —
10,527	- —	—	7,37475	—	= 70,055 —

Die Zahl 69,962, die niedrigste von allen, würde das Atomgewicht 349,3 geben; die Zahl 70,044, die höchste von allen, giebt das Atomgewicht 350,7. Das Mittel aus allen Versuchen giebt 70,009 Proc. Eisen und 29,991 Proc. Sauerstoff, daher das Atomgewicht des Eisens = 350,1, oder = 28,008, H = 1 gesetzt.

Vergleicht man diese Zahlen mit den von den Herren Svanberg und Norlin, so wie von Berzelius neuerlich erhaltenen, so findet man eine so nahe Uebereinstimmung, als nur erwartet werden kann. Das Mittel aller Versuchsreihen giebt für das Atomgewicht des Eisens fast ganz genau die Zahl 350, oder das 28fache des Wasserstoffäquivalents.

Möge man sich nun für diese wahrscheinliche Zahl oder für eine der aus den Versuchen unmittelbar gefundenen, z. B. die Svanberg-Norlin'sche, entscheiden, was für die Berechnung der Analysen ganz gleichgültig ist, so müssen wir doch bei dieser Gelegenheit uns entschieden gegen die bisher üblich gewesene Weise aussprechen, die Zahlen, welche die Aequivalente der Körper ausdrücken, durch das Anhängen bedeutungsloser Decimalenreihen zu verlängern. Die Zahl, welche das Atomgewicht ausdrückt, muss zugleich die Grenzen angeben, innerhalb welcher die Versuche noch Sicherheit gewähren; diese Grenze durch eine Decimalenreihe zu überschreiten, ist offenbar Willkühr und

eine nachtheilige Willkühr, in sofern sie über die erreichte und durch den Versuch überhaupt erreichbare Genauigkeit eine irrige Vorstellung herbeizuführen geeignet ist. Die Angabe von Tausendtheilen einer Einheit bei Atomzahlen, welche wir kaum bis auf die Einheiten genau zu ermitteln im Stande sind, erinnert an die Analysen eines Chemikers über die Zusammensetzung des arteriellen und venösen Blutes, welche bis auf 12 Ziffern hinter dem Komma berechnet sind, während die dritte derselben wahrscheinlich schon sehr weit von der Wahrheit entfernt ist.

In der That schwanken die einzelnen Versuche über das Atomgewicht des Eisens noch um eine ganze Einheit von 350 Einheiten; welche Bedeutung können hier Hunderttheile und Tausendtheile der Einheit haben? Man vergesse nicht, dass mehr als 10,000 der letztern auf den im bisherigen Atomgewichte des Eisens aufgefundenen Fehler gehen!

II.

Ueber den Aluminit und die verschiedenen bei Halle gefundenen Varietäten desselben.

Von

R. F. Marchand.

Die basisch-schwefelsaure Thonerde kommt in sehr verschiedenen Sättigungsgraden vor, von denen die eine Varietät, bekannt unter dem Namen *Aluminit*, zuerst bei Halle, in dem Garten des dort befindlichen Waisenhauses, und bei Morl, einem durch seine Porcellanerdegruben ausgezeichneten Dorfe bei Halle, aufgefunden wurde. Von Simon und Buchholz von diesem Fundorte untersucht, wurde es schwefelsäurehaltig gefunden, woraus Thomson*) zuerst es, mit Zugrundlegung von Simon's Analyse, für eine einfach-basische schwefelsaure Thonerde mit 10 At. Wasser erklärte.

---

*) *System of Chemistry*, *ed.* 5. *III.* 418.

Berzelius leitete aus **Simon's** Analyse die Formel ab, welche später durch **Stromeyer's** Analyse festgestellt wurde*). **Stromeyer** hat nicht allein den Aluminit von Halle und Morl untersucht, sondern auch den seitdem in der Grafschaft Sussex bei Newhaven aufgefundenen, durch welchen neuen Fundort der Verdacht, die Substanz könnte ein Artefact sein, gänzlich verschwand **).

Stromeyer fand die Formel des Minerals $\ddot{Al}\,\dddot{S} + \dot{H}_9$ aus den Analysen, welche ihm gaben:

Aluminit von	Newhaven.	Halle.	Morl.
Thonerde	29,868	30,263	30,807
Schwefelsäure	23,370	23,354	23,365
Wasser	46,762	46,639	46,372.

Das specifische Gewicht fand **Stromeyer** 1,7054 bei 15° C.

Das Ansehen dieses Aluminits, der unter dem Mikroskop als eine formlose, kugelige Masse erscheint, ist rein weis, und die nach dem Glühen zurückbleibende Thonerde hat kaum eine Beimischung von Kalkerde und Eisenoxyd. Es erscheint bei Halle noch eine zweite, seit längerer Zeit bekannte Varietät, welche sich unter dem Mikroskop in Gestalt kleiner spiessiger Krystalle darstellt, welche fast das Ansehen von Bacillarien haben. Hr. Prof. **Germar**, der diese Form zuerst beobachtet hat, theilte mir von dieser Substanz, die sich übrigens selten findet, etwas zur Analyse mit.

0,9965 Gr. verloren bei schwacher Glühhitze 0,4605 Gr. oder 46, 21 Proc.

Heftiger Glühhitze ausgesetzt, entwichen aus dem Rückstande 0,222 Gr. Schwefelsäure oder 22,30 Proc. $\dddot{S}$.

Der Rückstand enthielt 0,00655 Kieselsäure und eine Spur Kalkerde. Die Zusammensetzung ist also die von **Stromeyer** gefundene.

Ich habe ausserdem noch andere Exemplare des alten Hallischen Aluminits untersucht, um zu sehen, ob sich unter demselben Stücke von anderer als der von **Stromeyer** angegebenen Zusammensetzung finden möchten; sonst wäre es wohl unnütz

---

*) Schweigger's Journ. XV. 438.

**) Untersuchung. üb. die Mischung d. Mineralkörp. Auch in Schweigg. Journ. XIX. S. 424.

gewesen, diese Analyse zu wiederholen. Ich fand jedoch kein einziges anders zusammengesetztes Stück. Jedoch bemerkte ich einige Eigenschaften des Aluminits, die bisher, wie ich glaube, nicht bekannt waren.

Erhitzt man den Aluminit bis auf hundert Grad C., so verliert er die Hälfte seines chemisch gebundenen Wassers.

1,436 Gr. verloren dabei 0,346 Gr. oder 24,09 Proc. Diess beträgt fast genau $4\frac{1}{2}$ Atome. Die in dem Mineral enthaltene Luftfeuchtigkeit musste den Wasserverlust etwas höher ausfallen lassen. 4 Atome Wasser würden 21,1 Proc. betragen, 5 Atome hingegen 26,38 Proc. Dieser letztere Verlust wurde nicht erreicht, selbst bei einer Temperatur-Erhöhung um 10°.

Da der von mir untersuchte Aluminit fast keine Spur einer Einmischung enthielt, so konnte seine Zusammensetzung durch das Glühen allein schon bestimmt werden und so die Uebereinstimmung mit dem früher untersuchten sich erweisen. Er rührte aus dem Garten des Waisenhauses her.

2,000 Grm. verloren bei 100° im Luftbade 0,476 Proc. oder 23,8 Proc.; bei starkem Glühen im Ganzen 0,940 Grm. oder 47,0 Proc.; bei heftigem Glühen blieben 0,615 Grm. schneeweisse Thonerde, mit sehr wenig Kalkerde gemischt, zurück. Diese betrug 30,75 Proc. Die Zusammensetzung, wenn man den ersten Glühverlust für Wasser, den zweiten für Schwefelsäure berechnet, stimmt ganz mit der Formel $\dddot{Al}\,\dddot{S} + \dot{H}_9$. Diese giebt:

				Gefunden.
$\dddot{Al}$	=	642,0	29,7	30,7
$\dddot{S}$	=	500,0	23,2	22,3
$\dot{H}_9$	=	1012,5	47,1	47,0
		2154,5	100,0	100,0.

Da das Vorkommen des Aluminits bisher ein beschränktes war, so hatte es einiges Interesse, eine neue Fundgrube desselben in der Nähe von Halle entdeckt zu wissen. Diese fand sich nämlich auf einer südlich von Halle gelegenen Höhe, eigentlich dem Thalrande, auf welchem beim Graben eines Kellers in dem dort vorkommenden Lehme, der eine Menge von kohlensaurem Kalk, Kieselsäure, Eisenoxyd, und kohlensaurer Magnesia enthält, ein dem Aluminit im Aeussern täuschend ähnliches Conglomerat gefunden wurde, welches in gleichen drusigen Massen erschien

und sich in ziemlich bedeutender Menge aufsammeln liess. Weniger hart als der gewöhnliche Aluminit, zeigte er auch eine oft fast ochergelbe Farbe, die namentlich beim Befeuchten dunkler wurde. Die Färbung rührt hauptsächlich von organischen Bestandtheilen her, nicht von einer sehr kleinen Menge von Eisen.

Der Eigenthümer jener Besitzung, auf welcher diess Mineral gefunden wurde, H. Pressler, hatte die Güte, mir eine sehr grosse Menge desselben zuzustellen, um dasselbe untersuchen zu können. Bei der Untersuchung ergab sich, dass die verschiedenen Stücke sehr verschieden zusammengesetzt waren, ohne dass gerade diese Verschiedenheit von der Höhe oder Tiefe ihrer Lagerung abgehangen hätte. Diese war überhaupt so wenig verschieden, dass dadurch kein wesentlicher Unterschied herbeigeführt werden konnte.

Sämmtliche Stücke verloren, bis 100° C. erhitzt, die Hälfte ihres Wassers, das durch schwaches Glühen völlig ausgetrieben werden konnte; dabei wurde die Masse durch Zersetzung der organischen Substanz braun oder schwarz; heftiges Glühen brannte sie wieder weiss. Da eine kleine Menge kohlensaure Kalkerde darin war, so blieb eine kleine Menge Schwefelsäure darin. Diese liess sich überhaupt durch Glühen nur schwer völlig austreiben, wodurch sich diese neue Varietät sogleich von dem gewöhnlichen Aluminit unterscheidet.

Von dem einen Stücke wurden 1,078 Grm. bis 100° erhitzt. Hierbei entwichen 0,253 Grm. Wasser, oder 23,52 Proc. Schwach geglüht, wurden noch 0,504 Grm. Wasser ausgetrieben, oder 47,2 Proc. Der Rückstand verlor durch sehr anhaltendes und heftiges Glühen die Schwefelsäure; er betrug nun, schneeweiss gebrannt, 0,386 Grm. oder 35,8 Proc.

Um die Menge der Schwefelsäure zu controliren, die hierbei 17 Proc. betragen haben würde, wurden 1,093 Grm. in Chlorwasserstoffsäure gelöst, was sehr leicht und unter geringem Aufbrausen geschah, mit Hinterlassung von 0,010 Grm. Quarzkörnchen. Die Lösung, durch Chlorbaryum gefällt, gab 0,534 Grm. schwefelsaure Baryterde oder 16,91 Proc. Schwefelsäure. Aus der abfiltrirten Lösung wurden, nach Entfernung der Baryterde, 0,391 Grm. Thonerde erhalten, oder 36,1 Proc. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab 0,008 Grm. kohlensaure Kalkerde, oder 0,7 Proc.

Obgleich die Thonerde ganz weiss war, so enthielt sie doch eine kleine Menge von Eisenoxyd. Dieses zeigt sich in der geringsten Spur in der durch Ammoniak niedergeschlagenen Thonerde sehr leicht durch eine mehr oder minder gelbe Farbe, welche sie beim heftigen Glühen annimmt. Beim Abkühlen verschwindet diese Farbe wiederum völlig und tritt beim Glühen sogleich wieder ein.

Bekanntlich ist auch die heftig geglühte Thonerde stark hygroskopisch; diese Neigung Wasser anzuziehen ist so stark, dass dabei eine nicht unbedeutende Wärmeentwickelung stattfindet. Diess bemerkt man schon, wenn man die so eben geglühte Thonerde nach dem Erkalten aus dem Tiegel auf die Hand schüttet. Die gewöhnliche Feuchtigkeit der Haut reicht hin, um eine sehr merkbare Wärmeentwickelung hervorzubringen. Umgiebt man die Kugel eines empfindlichen Thermometers mit der Thonerde und befeuchtet sie, so steigt das Thermometer oft um 3—4 Grad und mehr. Diese Erscheinung, welche bekannt ist*) und die Pouillet bei so vielen pulverförmigen Körpern beobachtet hat, auch bei der Thonerde**), erwähne ich nur, weil ich fand, dass sie ausgezeichnet stark bei der Thonerde sich zeigt, welche durch Ammoniak gefällt und dann geglüht ist, wodurch sie die mehr oder weniger gesinterte Beschaffenheit annimmt. Die durch Glühen des reinen Aluminits erhaltene zeigt das gleiche Verhalten, jedoch in viel geringerem Maasse. Ich vermuthe, dass Pouillet eine der letztern ähnliche Thonerde angewandt hat.

Nach der Analyse besteht also jener Aluminit aus:

$$\dddot{Al} = 36{,}0$$
$$\dddot{S} = 17{,}0$$
$$Aq = 47{,}2$$
$$\overline{\quad 100{,}2.}$$

Diese Zusammensetzung wird durch die Formel $\dddot{Al}_5\,\dddot{S}_3 + \dot{H}_{36}$ ausgedrückt. Diese giebt:

*) Vgl. Berzelius's Lehrbuch, Bd. II. S. 165. Aufl. 5.

**) *Mémoire sur de nouveaux phénomènes de production de la chaleur. Annal. de Chim. et de Phys. XX. p. 141.*

$5\,\dddot{Al}$	=	3210	36,64
$3\,\dddot{S}$	=	1500	17,12
$36\,\dot{H}$	=	4050	46,24
		8760	100,00.

Diese Verbindung ist nicht die einzige, welche dort vorkommt, und eine Anzahl anderer Stücke zeigte eine andere Zusammensetzung.

1,916 Grm. eines anderen Stückes wurden bei 100° getrocknet; sie verloren 0,486 Grm. Wasser. Bis zum schwachen Glühen weiter erhitzt, wurden noch 0,428 Grm. ausgetrieben. Der Rückstand, durch zersetzte organische Substanz schwarz geworden, entwickelte beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure eine kleine Menge von Schwefelwasserstoff. Es blieben dabei ungelöst 0,048 Grm., die aus Quarz bestanden.

Aus der Lösung wurden durch kohlensaures Ammoniak 0,714 Grm. Thonerde niedergeschlagen. Von derselben Substanz wurden 2,473 Grm. in Chlorwasserstoffsäure gelöst; es blieben 0,040 Grm. Rückstand. Chlorbaryum schlug 0,711 schwefelsaure Baryterde nieder, entsprechend 11,45 Proc. Schwefelsäure.

Demnach besteht die Verbindung aus:

$\dddot{Al}$	=	39,50
$\dddot{S}$	=	11,45
$\dot{H}$	=	48,80
		99,75,

abgesehen von der kleinen Menge kohlensaurer Kalkerde; durch Kochen des Minerals mit Wasser wird diese als schwefelsaure Kalkerde aufgelöst. Die Hälfte des Wassers entweicht auch hier bei 100°, so wie aus dem gewöhnlichen Aluminit. Hr. Backs, welcher die Verbindung gleichfalls analysirt hat, fand bei 100° einen Verlust von 24,24 Proc., ausserdem 37,71 Proc. Thonerde, 12,22 Proc. Schwefelsäure und 49,18 Proc. Wasser, nebst 1 Proc. kohlensaurer Kalkerde. Hr. Dr. E. Wolff endlich fand darin 38,81 Proc. Thonerde, 12,44 Proc. Schwefelsäure und 47,07 Proc. Wasser nebst Verlust, und 1,68 Proc. kohlensaure Kalkerde. Eine zweite Wasserbestimmung gab 47 Proc. Wasser, das bei gelindem Glühen entwich.

Diese hier untersuchte Masse ist offenbar die Hauptmasse der neu aufgefundenen Substanz, und bei der Untersuchung mehrerer

anderer Stücke, die entfernt von dem kleinen Lager gefunden wurden, dem diese Proben entnommen waren, zeigten dieselbe Zusammensetzung.

Hieraus folgt die Zusammensetzung, welche sich durch die Formel $\ddot{Al}_5 \dddot{S}_2 + \dot{H}_{36}$ ausdrücken lässt. Diese giebt:

5 $\ddot{Al}$	=	3210	38,81
2 $\dddot{S}$	=	1000	12,16
36 $\dot{H}$	=	4050	49,03
		8260	100,00.

Ausser dieser Verbindung hat Hr. Steinberg noch eine analysirt, welche er nach der Formel $\ddot{Al}_2 \dddot{S} + \dot{H}_{15}$ zusammengesetzt fand und die er *Paraluminit* nennt. Diese habe ich unter allen Proben, die ich untersucht habe, nicht finden können. Die verbreitetste Varietät scheint die oben angegebene zu sein.

An diese verschiedenen Verbindungen schliessen sich einige, schon längere Zeit bekannte an, von denen die eine, von Epernay*), von Lassaigne untersucht ist. Er fand sie zusammengesetzt aus:

Thonerde	39,70
Schwefelsäure	20,16
Wasser	39,94
Gips	0,30
	100,00.

Die dieser Zusammensetzung entsprechende Formel ist: $\ddot{Al}_3 \dddot{S}_2 + \dot{H}_{18}$. Diese giebt:

3 $\ddot{Al}$	=	1926	38,90
2 $\dddot{S}$	=	1000	20,19
18 $\dot{H}$	=	2025	40,91
		4951	100,00.

Eine an Schwefelsäure viel reichere hat Mill aus den heissen Quellen von Bogota untersucht; sie nähert sich sehr dem neutralen Sulfate. Er hatte sie unter dem Namen *Davyt* beschrieben**). Er fand diese zusammengesetzt:

---

*) *Annales de Chim. et de Phys. T. XXIV. p.* 97.

**) *Quat. Journ.* 1828. *T. III. p.* 382; auch in den *Annales des Mines, III. Sér. T.* 1.

Thonerde	15,0
Schwefelsäure	29,0
Wasser	51,8
Eisenoxyd	1,2
erdige Substanzen	3,0
	100,0.

Hiermit stimmt die Formel $\ddot{\ddot{A}}l_2 \dddot{S}_5 + \dot{H}_{36}$. Diese giebt nämlich:

$2\ddot{\ddot{A}}l$	=	1284	16,39
$5\dddot{S}$	=	2500	31,92
$36\dot{H}$	=	4050	51,69
		7834	100,00.

Mehr mit dem neuen Hallischen Aluminit stimmt die von Berthier analysirte Verbindung von Huelgoath überein, welche er zusammengesetzt fand aus *):

		Sauerstoff.
Thonerde	41,5	17,37
Schwefelsäure	12,9	7,76
Wasser	42,1	37,3
Kieselsäure	3,5	
	100,0.	

Er giebt dafür die Formel $\ddot{\ddot{A}}l_2 \dddot{S} + \dot{H}_{12}$, die von Rammelsberg in $2(\ddot{\ddot{A}}l \dddot{S} + \dot{H}_9) + \ddot{\ddot{A}}l_3 Aq_{12}$ umgeändert ist**); dieser entspricht das Sauerstoffverhältniss $2\frac{1}{2} : 1 : 5$ oder $15 : 6 : 30$. Es ist diess die Formel des Davyts, weniger 6 Atome Wasser, die jener mehr enthält.

Merkwürdig ist die von Göbel vom Ararat untersuchte Verbindung, indem sie wasserfrei ist**); sie besteht aus:

Thonerde	38,75
Schwefelsäure	58,58
schwefelsaurem Eisenoxydul	2,78
	100,11.

Die dafür passende Formel ist $\ddot{\ddot{A}}l \dddot{S}_2$.

*) *Mémoires chimiques, mineralog. etc. Par.* 1839. *p.* 288.

**) Handwörterbuch, II. 210.

***) Schweigg. Journ. LX. S. 401.

Eine künstliche basisch-schwefelsaure Thonerde, ausser der dem Aluminit entsprechenden, hat Rammelsberg entdeckt und sie zusammengesetzt gefunden nach der Formel $\ddot{A}l_3\,\dddot{S}_4 + \dot{H}_{30}$; er stellt die Formel folgendermaassen: $\ddot{A}l\,\dddot{S}_2 + \ddot{A}l_2\,\dddot{S}_2 + \dot{H}_{30}$ *).

Endlich kann man noch den Pissophan hierher zählen, der nach Erdmann's Untersuchung die Formel $\ddot{A}l_5\,\dddot{S}_2 + \dot{H}_{30}$ haben muss **), in welchem jedoch die Thonerde zum Theil durch Eisenoxyd ersetzt ist, welche bis zu 9,7 Proc. darin auftritt. Es ist dieselbe Zusammensetzung wie die des Berthier'schen Aluminits.

Ueber die Bildung des Aluminits, die sehr wahrscheinlich eine sehr neue ist, kann man kaum eine andere Vorstellung haben, als dass derselbe durch Zersetzung der neutralen schwefelsauren Thonerde durch den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Wässer, oder der in Zersetzung begriffenen organischen Substanz seiner Umgebungen, die aus Braunkohle, mit organischen Substanzen erfülltem Thone u. s. w. bestehen, entstanden ist. In dem Thone, welcher die Umgebung des neuen Aluminits bildet, ist eine geringe Menge von Ammoniak zu entdecken, vermuthlich in Verbindung mit den Eisenoxydsalzen, die darin enthalten sind.

Eine dem Aluminit gleich zusammengesetzte Verbindung wird bekanntlich erhalten durch Fällung des neutralen Sulfats mittelst Ammoniak. Digerirt man diesen Niederschlag oder den gewöhnlichen fein gepulverten Aluminit mit Ammoniak, so entzieht ihm dieses eine Menge von Schwefelsäure; siedet man die Flüssigkeit, so wird die Schwefelsäure mit grosser Leichtigkeit ausgezogen. Ich habe mit dem natürlichen Aluminit, $\ddot{A}l\,\dddot{S} + \dot{H}_9$, den Versuch gemacht, wie weit diese Entsäuerung gehen könnte, indem ich das feingepulverte Mineral mit Ammoniak kochte, abfiltrirte, auswusch und den Rückstand wieder mit erneutem Ammoniak kochte, wiederum auswusch und diess so lange fortsetzte, als noch die durchgehende Flüssigkeit Spuren von Schwefelsäure zu erkennen gab.

Der rein weisse Rückstand dieser Reaction, die wohl 6 bis 8 mal wiederholt wurde, löste sich in verdünnter erhitzter Chlorwasserstoffsäure bis auf einige wenige Flocken, die aus einge-

*) Poggend. Annal. XXXXIII. 584.

**) Schweigg. Journ. LXII. 104.

mengter Kieselsäure bestanden, leicht auf; die filtrirte Lösung enthielt *keine Spur von Schwefelsäure.*

Der lufttrockene Rückstand, der gegen 12 Tage der trocknen Luft ausgesetzt gewesen war, stellte ein weisses, feinkörniges Pulver dar, welches in der Glühhitze eine grosse Menge Wasser abgab. 0,969 Grm. hinterliessen geglüht 0,580 Grm. Thonerde, der eine sehr kleine Menge Kieselsäure beigemischt sein musste. Beim Glühen entwickelte sich eine Spur Ammoniak. Die Verbindung enthält also:

		Sauerstoff.	
Thonerde	59,8	27,92	3
Wasser	40,2	35,72	3,83,

welcher das Atomverhältniss von $\dddot{\bar{A}}l$: 4 $\dot{\bar{H}}$ entspricht. Diese Zusammensetzung würde in 100 Theilen geben:

$\dddot{\bar{A}}l$	=	642	58,79
4 $\dot{\bar{H}}$	=	450	41,21
		1092	100,00.

Die geringen Mengen der fremden Bestandtheile konnten den Gewichtsüberschuss von 1 Proc. in der Thonerde leicht hervorbringen.

Zur näheren Ermittelung dieser Verhältnisse wurde Alaun auf die gewöhnliche Weise zerlegt, die durch Ammoniak abgeschiedene Thonerde in Schwefelsäure gelöst, von Neuem mit Ammoniak gefällt und der schwefelsäurehaltige Niederschlag so lange mit Ammoniak gekocht, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Schwefelsäure mehr enthielt. Der so behandelte Niederschlag löste sich bis auf unwägbare Spuren in Chlorwasserstoffsäure. Die unlösliche Substanz, mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, ergab sich als schwefelsäurehaltig. Ihre Menge ist aber so unbedeutend, dass es unmöglich war, ihre Zusammensetzung auch nur annähernd zu finden. Es kann daher selbst für die quantitative Analyse durch die Bildung dieser jedenfalls sehr basischen Verbindung kaum ein Fehler entstehen. Das lufttrockene, feingeriebene, etwas grau aussehende Pulver der durch Kochen mit Ammoniak von der Schwefelsäure befreiten Thonerde wurde bis 120° erhitzt und sodann stark geglüht.

0,678 verloren bei 120° 0,150 Grm. Wasser oder 22,1 Proc., heftig geglüht, 0,265 Grm. oder 39,2 Proc. Die Zusammen-

setzung dieses Hydrats ist also in der That constant, sie lässt sich wie die des aus dem Aluminit dargestellten Hydrats durch die Formel $\dddot{A}l\ 4\ \dot{H}$ ausdrücken.

Diess ist eine andere Zusammensetzung als die des auf gewöhnliche Weise gefällten Hydrats, welches wie der natürliche *Gibbsit* $\dddot{A}l\ \dot{H}_3$ enthält und das Bonsdorff bekanntlich auch krystallisirt dargestellt hat*). Das zweite Hydrat ist der seltene *Diaspor* $\dddot{A}l\ \dot{H}$. Ein drittes fand Berthier in einem Mineral von Beaux**), welches so viel Wasser enthielt, dass es sich der Formel $\dddot{A}l\ \dot{H}_2$ näherte.

Diese Thatsache, dass die schwefelsaure Thonerde wirklich durch anhaltendes Kochen mit Ammoniak völlig schwefelsäurefrei erhalten werden kann, ist für manche Fälle in der analytischen Chemie nicht ohne Wichtigkeit. Forchhammer***) hat gefunden, dass der Niederschlag, den Ammoniak in schwefelsaurer Thonerdelösung hervorbringt, nie frei von Schwefelsäure sei, und schreibt deshalb die Anwendung von kohlensaurem Ammoniak vor. Diess ist nicht immer anwendbar; man kann sich jedoch des Ammoniaks bedienen, wenn man den Niederschlag nachher lange genug damit kocht.

Eine ähnliche Erfahrung hat Liebig schon vor längerer Zeit gemacht, indem er zeigte, dass eine concentrirte Alaunauflösung, durch Ammoniak gefällt, einen gallertartigen Niederschlag erzeugte, der undurchsichtig ist, doch nach fortwährendem Waschen, wobei er ununterbrochen Schwefelsäure abgiebt, nach Verlauf mehrerer Wochen, durchsichtig wird.

Die natürlichen und künstlichen Verbindungen der Schwefelsäure mit der Thonerde, welche bis jetzt bekannt geworden sind, würden folgende sein:

1) $\dddot{A}l\ \dddot{S} + Aq_{18}$	Haarsalz.
2) $\dddot{A}l_2\ \dddot{S}_5 + Aq_{36}$	Davyt.
3) $\dddot{A}l\ \dddot{S}_2$	Göbel's Salz.
4) $\dddot{A}l_3\ \dddot{S}_4 + Aq_{30}$	Rammelsberg's Salz.
5) $\dddot{A}l\ \dddot{S} + Aq_9$	Aluminit.

---

*) Poggend. Annal. XXVIII. 278.

**) Schweigg. Journ. XXXIV. 454.

***) Poggend. Annal. XXXV. 336.

6) $\ddot{A}l_3 \dot{\ddot{S}}_2 + Aq_{18}$ Aluminit von Epernay.
7) $\ddot{A}l_5 \dot{\ddot{S}}_3 + Aq_{36}$
8) $\ddot{A}l_2 \dot{\ddot{S}} + Aq_{15}$ neuer Aluminit von Halle.
9) $\ddot{A}l_5 \dot{\ddot{S}}_2 + Aq_{36}$
10) $\ddot{A}l_5 \dot{\ddot{S}}_2 + Aq_{30}$ Aluminit von Huelgoath.
11) $\left.\begin{matrix}\ddot{A}l \\ \ddot{F}e\end{matrix}\right\}_5 \dot{\ddot{S}}_2 + Aq_{30}$ Pissophan.

Da der gewöhnliche Aluminit bei 100° die Hälfte seines Wassers abgiebt, so könnte man die Formel desselben verdoppeln wollen; indessen findet diess sehr häufig statt bei Salzen, welche ungerade Zahlen von Wasseräquivalenten enthalten, wogegen Salze mit zwei Atomen Wasser auch diese nur zu $\frac{3}{4}$ abgeben, z. B. das Chlorbaryum, welches bei 100° C. $1\frac{1}{2}$ Atom Wasser verliert.

Die eigenthümliche Bildung des Aluminits findet einige Analogie mit dem zuweilen vorkommenden Auftreten des Gipses, der nicht selten in Nestern erscheint, die ganz neuerer Bildung sind. Ein sehr ausgezeichnetes Vorkommen der Art habe ich Gelegenheit gehabt in einer Erde zu beobachten, welche einen Wall bei Dürrenberg im Herzogthum Sachsen bildet. Dieses Werk, welches jetzt demolirt wird, wurde um das Jahr 902 gegen die Ueberfälle der Magyaren aufgeworfen und zeigt eine sehr feste, schwarze Erde, mit einer Menge von kleinen Muscheln und Schnecken vermischt. Die Erde selbst enthält eine Menge kohlensaure Kalkerde, Magnesia, Eisenoxyd, Kieselsäure, Thonerde, ist reich an organischen Substanzen, enthält aber keine Schwefelmetalle. Mitten darin liegen oft in faustgrossen Stücken schneeweisse Ablagerungen von schwefelsaurer Kalkerde. Der Bergeleve Herr Backs hat dieselbe chemisch untersucht und fand sie aus fast chemisch reinem krystallisirtem Gips bestehend, mit Spuren von Chlorverbindungen und sehr weniger Magnesia, Kieselsäure und Eisenoxyd. Diese Beimischungen betrugen noch nicht 1 Proc. Diese grosse Reinheit ist bei der Gemischtheit der Umgebung sehr sonderbar.

III.

Ueber die Entstehung eines matt weissen Ueberzuges auf metallenen Gegenständen, in Cyankalium-Gold-lösungen.

Von

Dr. L. Elsner.

Bei der galvanischen Vergoldung metallener Gegenstände mittelst einer Auflösung von Cyangold in Cyankalium ist die interessante Erscheinung beobachtet worden, dass die Gegenstände bisweilen mit einem fast *weissen*, *matten* Ueberzuge sich bedecken, welcher auch nicht im entferntesten eine Aehnlichkeit mit der gewöhnlich hellgelben Farbe der Vergoldung, mittelst Cyankalium-Gold erzeugt, hat; ich habe solche matt weisse, in einer Cyankalium-Goldlösung entstandene Ueberzüge über Gussgegenstände von Eisen, Bronze (Messing) und Kupfer hier bei Hrn. Uhrmacher Philipp gesehen, welcher mir auch mittheilte, dass er bei der Vergoldung mit Cyangoldkalium diese Erscheinung schon oft beobachtet habe. Da Hr. Philipp stets eine Anode von Goldblech angewandt hatte, und in der Flüssigkeit ausser Kalium kein anderes Metall als Gold sich aufgelöst befand, so war diese Erscheinung um so auffallender und die Aufklärung des Vorganges um so wünschenswerther.

Der Grund dieser, mir wenigstens bisher noch nicht bekannten Erscheinung konnte nur in zwei Verhältnissen gesucht werden, entweder bestand der matt weisse Ueberzug in metallischem Golde, welches in einem eigenthümlichen Molecülär-Aggregat-Zustande ein weisses Ansehen zeigte, eine Annahme, die freilich nichts weiter für sich hatte, als die Denkbarkeit eines solchen Falles überhaupt, oder der weisse Ueberzug bestand aus *Kali*, eine Hypothese, die gleich anfangs mehr Wahrscheinlichkeit für sich hatte. Um dieser sonderbaren Erscheinung auf den Grund zu kommen, verfuhr ich auf folgende Weise.

Ich bereitete mir eine ziemlich concentrirte kalte Lösung von Cyankalium in Wasser, und leitete die Poldrähte eines einzigen Daniell'schen Elements (Kupfer-Zink-Kette, mit trennendem *porösem* Thoncylinder, Kupfervitriollösung ausserhalb, und Salz-

lösung *in* dem porösen Thoncylinder) in dieselbe, an den Draht vom Zinkpol befestigte ich eine blank polirte Kupfermünze, an den Kupferpoldraht ein Platinblech, da, wie ich und schon andere, z. B. Petzholdt, gefunden haben, das Platin ohne Vermittelung des galvanischen Stromes von Cyankalium nicht aufgelöst wird; die blanke Kupfermünze überzog sich nach einiger Zeit mit einem grauen Ueberzuge, zugleich fand, besonders bei stärkerer elektro-motorischer Thätigkeit des galvanischen Elements an der elektro-negativen Elektrode, der sogenannten Kathode, eine deutlich wahrnehmbare, wenn auch schwache Gasentwickelung statt; dieses Gas konnte kein anderes als das positive Wasserstoffgas sein, welches bei Wasserzersetzungen, wie bekannt, an der Kathode sich entwickelt. Als der Strom noch im Verhältniss zu der elektro-negativen Elektrode zu stark war, liess sich, wie diess übrigens unter ähnlichen Umständen stets der Fall ist, der graue Ueberzug mit dem Finger leicht abwischen, als aber der Strom schwächer wurde und die Münze einige Tage in der Flüssigkeit, unter Beibehaltung desselben unveränderten Elements, gelegen hatte, so liess sich der Ueberzug nicht mehr mit dem Finger abwischen. Als nach der angegebenen Zeit die Kupfermünze aus der Cyankaliumlösung herausgenommen und in Wasser abgespült wurde, so zeigte dieselbe fast ganz dasselbe *matt weisse* Ansehen als die Gussgegenstände von Eisen und Bronze (Messing), welche ich bei Hrn. Philipp zu sehen Gelegenheit gehabt hatte. Die matt weisse Farbe konnte daher unmöglich in einem eigenthümlichen Molecülärzustande des Goldes gesucht werden, da dieses Metall bei dem von mir angestellten Versuche gar nicht vorhanden gewesen war; metallisches Platin konnte eben so wenig der Grund dieser Erscheinung sein, da Platin von Cyankalium nicht aufgelöst wird; es musste demnach die weisse Farbe des Ueberzuges in der Anwendung des Cyankaliums ihren Grund haben. — So sonderbar diese Annahme auch erscheint, so wurde sie doch durch die Resultate einiger Versuche bestätigt. Die mit dem matt weissen Ueberzuge bedeckte Münze wurde, nach öfters wiederholter Abspülung mit Wasser, mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure in einer Porcellanschale erwärmt, wobei der Ueberzug sich sogleich auflöste. (Dasselbe fand auch bei den mir von Hrn. Philipp zur Untersuchung übergebenen Bronzegusssachen statt.) Nach Behandlung der Auflösung mit Schwe-

felwasserstoffgas, Filtration und Verdampfung des Filtrats fast bis zur Trockniss und Wiederauflösung des Rückstandes in destillirtem Wasser, gab Platinchlorid durch Entstehung des gelben Niederschlages das Vorhandensein von Kali auf die unverkennbarste Weise zu erkennen. Es bleibt demnach nichts Anderes übrig, als anzunehmen, dass durch die elektro-motorische Wirkung das Cyankalium zersetzt und Kalium auf dem als Kathode angewandten Metalle niedergeschlagen werde, welches sich wieder durch den Sauerstoff des zerlegt werdenden Wassers zu Kali oxydirt, welches nun den festen weissen Ueberzug auf der elektro-negativen Elektrode bildet. Es scheint, dass die Entstehung dieses matt weissen Ueberzuges dann eintritt, wenn in der Cyankalium-Goldlösung *wenig* Gold gegen *viel* Cyankalium in der zur Vergoldung angewandten Lösung vorhanden ist. Es ist eine allen denjenigen, welche mit galvanischen Vergoldungen sich beschäftigten, ganz bekannte Erscheinung, dass die Farbe der mittelst Cyankalium-Goldlösung hervorgebrachten Vergoldung stets eine *hell*goldgelbe ist, wogegen die Vergoldung mittelst gelben blausauren Eisenkali's stets eine mehr feurig goldgelbe Farbe besitzt; eben so ist schon beobachtet worden, dass die Vergoldung mit Cyankalium-Gold bisweilen eine grünlich-gelbe Farbe zeigt; es ist wahrscheinlich, dass alle diese Erscheinungen in der so eben mitgetheilten Erfahrung ihren Erklärungsgrund haben.

Zum Schluss dieser Mittheilung will ich mir erlauben, noch einige Bemerkungen über die Löslichkeit des Goldes in Cyankalium-Auflösungen beizufügen. Dass metallisches Gold und Goldoxyd sich, besonders leicht beim Erwärmen, in Cyankaliumlösungen auflösen, ist von Elkington schon vor mehreren Jahren und in neuerer Zeit auch von dem Fürsten Bagration in St. Petersburg beobachtet worden; aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, etwa 15° C., löst sich metallisches Gold in der Auflösung des genannten Salzes auf; auch ist es eine bekannte Thatsache, dass braun gewordene (durch einen zu starken Strom) galvanisch vergoldete Gegenstände durch Digeriren, nicht Kochen, mit Cyankalium-Lösungen wieder eine hellere Farbe annehmen. Ich hing einen Goldstreif, durch Auswalzen eines Ducaten erhalten, zur Hälfte seiner Länge in eine Lösung der Cyanverbindung; nach einigen Tagen hatte der in die Salzlösung eingetauchte Theil *des Goldbleches* das Ansehen eines sehr feinen Gitterwerks, wel-

ches bei hindurchgehendem Lichte *grünlich* erschien, offenbar durch Beugung des hindurchgehenden Lichtes. Ganz dieselbe grünliche, ja selbst eine bläuliche Farbe zeigte fein zertheiltes metallisches Kupfer, welches sich als höchst dünner Beschlag auf die inneren Wandungen von Glasröhren regulinisch ausgeschieden hatte, in welchen Auflösungen von Traubenzucker mit Kupfervitriol und Kalilösung einige Zeit hingestellt worden waren; bei reflectirtem Lichte erschien das reducirte Kupfer mit seiner bekannten rothen Farbe. Fein zertheiltes unächtes Blattgold (Legirung von Kupfer und Zink) zeigte, wenn auch bei weitem weniger rein, im durchgehenden Lichte eine grünliche Färbung. Bei fein zertheilten Metallschichten der *weissen* Metalle, als Silber, Zinn, unächtes Blattsilber (Legirung von Zinn und Zink), Platin (reducirt durch Ameisensäure), Arsenspiegel, habe ich bei durchgehendem Lichte eine grünliche Färbung nicht wahrnehmen können.

IV.

Ueber die chemische Zusammensetzung des rheinischen Cements (Trass, Dukstein).

Von

Dr. L. Elsner.

Von diesem höchst wichtigen Material für den Wasserbau sind mir nur zwei Analysen bekannt, die eine von Berthier, die andere in der *Ecole polytechnique* angestellt; beide weichen in ihren Angaben bedeutend ab, ein Umstand, der nicht auffallend erscheinen kann, da der Augenschein schon lehrt, dass der Trass ein Gemenge verschiedenartiger Substanzen ist, und es schien kein Grund vorhanden, auf's Neue eine chemische Untersuchung dieses Fossils zu unternehmen; sieht man aber die Resultate der Analyse genauer an, so finden sich die einzelnen, den Trass zusammensetzenden Bestandtheile nur eben so aufgeführt, wie sie die Analyse ergeben hat; so z. B. bestand der von Berthier analysirte Trass *in 100 Theilen* aus: 57,0 Kieselerde, 16,0 Thon-

erde, 2,6 Kalk, 1,0 Magnesia, 7,0 Kali, 1,0 Natron, 5,0 Eisenoxyd (und Titansäure), 9,0 Wasser. Die Analyse in der *Ecole polytechnique* giebt: 57,0 Kieselerde, 28 Thonerde, 6,5 Kalk, 8,5 Eisenoxyd. Da aber der Trass unbezweifelt ein vulcanisches Product ist, die Klingsteine, Basalte, Meteorsteine und der Thonschiefer nach den Untersuchungen von Gmelin und Berzelius aus theils durch Salzsäure aufschliessbaren, theils in dieser Säure *nicht* aufschliessbaren Silicaten bestehen, so war auch von dem Trass dasselbe zu erwarten, besonders da ich vorher durch die qualitative Untersuchung einer ziemlichen Anzahl von Laven und den mitunter porösen Hohofenschlacken gleichfalls gefunden hatte, dass alle diese durch vulcanische Wirkung entstandenen Producte aus einem Gemenge von theils aufschliessbaren, theils nicht aufschliessbaren Silicaten bestehen. Zeigte der Trass ein gleiches Verhalten wie die so eben genannten, theils natürlichen, theils künstlichen Mineralkörper, so verdiente derselbe gewiss eine neue wiederholte Analyse. Die qualitative Untersuchung eines Trass aus der Nähe von Andernach auf dem Wege nach dem Lacher See ergab auch in der That eine den oben genannten Mineralkörpern ganz ähnliche Zusammensetzung, daher ich unter meiner Aufsicht von dem ehemaligen Zöglinge des königl. Gew.-Instituts, R. Illgner, im Laboratorium der Anstalt eine quantitative Analyse des Trass anstellen liess.

Der zur Analyse angewandte Trass hatte ein schmuzig gelbgraues Ansehen, war zum Theil sehr zerreiblich, theils enthielt er Stückchen eines dichten, mehr weissgrauen, aber gleichfalls verwitterten Fossils, ausserdem aber noch unveränderte Thonschiefer-Stückchen und gab beim Anhauchen den starken Thongeruch zu erkennen.

Da bei der Analyse des Trass der bekannte Gang eingeschlagen wurde, welcher bei der Analyse von Silicaten überhaupt eingeschlagen zu werden pflegt, so werde ich nur den Gang der Untersuchung mit einigen Worten andeuten. Der Trass wurde geschlämmt, getrocknet und eine abgewogene Quantität desselben zuerst mit reiner Salzsäure digerirt, der Rückstand mit kohlensaurer Natron-Lösung gekocht, hierauf der gut ausgesüsste Rückstand völlig getrocknet und gewogen. Es ergab sich nach der Wägung, dass der untersuchte Trass in 100 Theilen aus 49,007 in Salzsäure aufschliessbaren und aus 42,980 in dieser

Säure nicht aufschliessbaren Silicaten bestand; es war voraus zu sehen, dass der durch Salzsäure aufgeschlossene Antheil reicher an Basen sein würde als derjenige, welcher von der genannten Säure nicht angegriffen war, eine Voraussetzung, welche auch durch die ferneren Resultate der Analyse völlig gerechtfertigt wurde.

a) Der in Salzsäure aufschliessbare Antheil bestand aus:

Kieselerde	11,500
Eisenoxyd mit Spuren Manganoxyd	11,772
Thonerde	17,700
Kalkerde	3,156
Bittererde	2,148
Kali	0,294
Natron	2,437
	49,007.

Ein Theil des durch Salzsäure nicht aufgeschlossenen Antheils wurde mit einer trockenen Mischung von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen und die geschmolzene erkaltete Masse, wie bekannt, weiter untersucht und aus diesem Antheile alle Bestandtheile des Trass *ausser* den Alkalien bestimmt; ein anderer Antheil des mit Salzsäure behandelten Trass wurde mit kohlensaurem Baryt im Platintiegel geglüht und aus der zusammengesinterten Masse nach Behandlung derselben mit Salzsäure, nochmaliger Bestimmung der Kieselerde etc., Beseitigung der übrigen Bestandtheile durch kohlensaures Ammoniak etc., nach Verjagung des Salmiaks durch Glühen, aus dem Rückstande Kali und Natron zusammen als Chlormetalle gefunden und beide hierauf auf bekannte Weise durch Platinchlorid getrennt; das Chlornatrium wurde dann aus der Differenz, nach Bestimmung des Chlorkaliums, gefunden und aus den Chlormetallen wurden endlich die Alkalien berechnet. Die Alkalien wurden ausserdem noch durch eine besonders angestellte Analyse bestimmt, indem eine abgewogene Quantität des geschlämmten Trass mit seinem vierfachen Gewicht kohlensaurer Baryterde geglüht u. s. w. behandelt wurde; auf diese Art wurde die Menge der Alkalien, die sich im Trass überhaupt vorfindet, bestimmt und hieraus nach Abzug desjenigen Antheils, der in dem durch Salzsäure aufgeschlossenen Trass gefunden worden war, nochmals

diejenige Menge der Alkalien bestimmt, welche sich in dem durch Salzsäure nicht aufgeschlossenen Trass finden musste.

b) Der durch Salzsäure *nicht* aufgeschlossene Antheil des Trass bestand aus:

Kieselerde	37,438
Eisenoxyd	0,573
Thonerde	1,250
Kalkerde	2,251
Magnesia	0,272
Kali	0,077
Natron	1,119
	42,980.

Der durch Salzsäure aufgeschlossene Antheil enthält also bei weitem mehr Basen und weniger Kieselerde als der durch die Säure *nicht* aufgeschlossene Antheil, welcher weniger Basen und hauptsächlich nur Kieselerde enthält. Aus diesen Resultaten der Analyse lässt sich aber in der That die Vortrefflichkeit des Trass als Cement recht gut erklären, worauf ich sogleich nochmals zurückkommen werde.

Werden die beiden Antheile von a und b, aus denen der Trass besteht, addirt, so wird die Summe 91,987 erhalten, die fehlenden 7,656 ergaben sich als ein Wassergehalt mit Spuren von Ammoniak.

Der untersuchte Trass bestand demnach aus:

in Salzsäure aufschliessbarer Antheil	49,007
in dieser Säure *nicht* aufschliessbarer Antheil	42,980
Wasser mit Ammoniak	7,656
	99,643.

Wird auf die Trennung dieser einzelnen Antheile nicht Rücksicht genommen, so bestand der untersuchte Trass überhaupt aus:

Kieselerde	48,938
Eisenoxyd (mit Manganoxyd und Eisenoxydul)	12,345
Thonerde	18,950
Kalkerde	5,407
Magnesia	2,420
Kali	0,371
Natron	3,556
Wasser mit Ammoniak	7,656
	99,643.

Eine vorläufig angestellte qualitative Untersuchung einer *Puzzolane* aus Sicilien hat mir hinsichtlich deren Zusammensetzung ein ganz ähnliches Resultat ergeben als das beim Trass erwähnte; ich fand nämlich, dass die Puzzolane durch Behandlung mit der genannten Säure in einen durch dieselbe aufschliessbaren und darin nicht aufschliessbaren Antheil zerfällt; übrigens fand ich alle die Bestandtheile des Trass auch in diesem vortrefflichen Cement. Ich werde auch von dieser Puzzolane eine quantitative Analyse auf die Weise unternehmen, wie ich es beim Trass gethan habe; obgleich von Berthier auch eine Untersuchung der Puzzolane veröffentlicht worden ist, so verdient dieses Mineral schon deshalb eine wiederholte Analyse, da Berthier bei seiner Untersuchung nicht auf die Zersetzung des Fossils durch Salzsäure in zwei von einander chemisch verschiedene Antheile Rücksicht genommen hat, ein Umstand, welcher bei allen künftigen Analysen ähnlicher plutonischer Gebilde berücksichtigt werden muss, weil nur dadurch eine genauere Kenntniss über die wesentliche Beschaffenheit des untersuchten Fossils möglich wird und Aufschlüsse erhalten werden können, die auf eine andere Weise zu erhalten, oft nicht möglich ist.

Die Resultate der oben mitgetheilten Trass-Untersuchung gaben, wie ich schon bemerkte, viel Aufschluss über die vortreffliche Beschaffenheit dieses Fossils rücksichtlich seiner Anwendung als hydraulisches Cement.

Aus den werthvollen Untersuchungen Vicat's, Berthier's und Fuchs's ist bekannt, dass nur solche Mineralsubstanzen besonders *zu Cementen sich* eignen, in welchen nicht allein

Kieselerde, sondern auch Thonerde (auch Bittererde) in einem fein zertheilten Aggregat-Zustande sich befinden; beide Erfordernisse finden sich aber in dem rheinischen Trass; denn in ihm muss, nach obiger Analyse, die Thonerde sowohl als die Kieselerde in einem solchen Aggregat-Zustande vorausgesetzt werden; beide sind gleichsam durch die jahrelangen fortdauernden Einwirkungen der Atmosphäre und des Wassers im chemisch aufgeschlossenen Zustande vorhanden; daher besitzen dieselben eine Molecülär-Beschaffenheit, die gerade erforderlich ist, um mit Kalkhydrat jene chemischen Doppel-Verbindungen zu bilden, welche nach den Beobachtungen der genannten Chemiker unumgänglich nothwendig sind zur Erzeugung eines ausgezeichneten Cements. Berthier fand bekanntlich, dass thonerdehaltige Cemente bei weitem härter werden als reine Kalk-Silicate. — Ueber die Einwirkung des Kalkes auf Trass lässt sich demnach folgende Ansicht aufstellen: Es bilden sich, wie man, mit Zugrundlegung der Erfahrungen Berthier's und Fuchs's, gewiss mit vieler Sicherheit anzunehmen berechtigt ist, beim Zusammenbringen von Kalkhydrat mit gepulvertem Trass Verbindungen von Thonerde mit Kalk (worin Thonerde gleichsam als Säure, wie etwa im Spinell, Pleonast, Bleigummi etc. auftritt) einerseits, und Verbindungen von Kieselerde mit Kalk andererseits, da, wie die Analyse ergeben hat, der durch Salzsäure *nicht* aufgeschlossene Antheil des Trass grösstentheils nur als aus Kieselerde bestehend anzunehmen ist. Da die Resultate der mitgetheilten Analyse mit den Ansichten Berthier's und Fuchs's über die Theorie der Bildung der hydraulischen Mörtel recht gut übereinstimmen, so dient auch diese Untersuchung als Beitrag für die Richtigkeit der aufgestellten Ansicht.

V.

Ueber die Gefährlichkeit des Pyrophors aus Brechweinstein.

Von

Dr. L. Elsner.

Mir wurde Veranlassung gegeben, einige Versuche über die verschiedenen Angaben für die Bereitung von Pyrophoren anzustellen, und ich hatte hierbei besonders Gelegenheit, die grosse Gefährlichkeit kennen zu lernen, welcher man unter Umständen bei dem aus Brechweinstein bereiteten Pyrophor ausgesetzt sein kann, worauf ich durch diese kurze Notiz besonders aufmerksam zu machen beabsichtige. Ehe ich von diesem Pyrophor besonders spreche, will ich einige praktische Bemerkungen über die Darstellung der Pyrophore überhaupt vorangehen lassen.

Um den Homberg'schen Alaunpyrophor darzustellen, wird gewöhnlich vorgeschrieben, 3 Th. krystallisirten Kalialaun mit 1 Th. Mehl, Zucker etc. zu mischen, das Gemisch zu rösten und hierauf zu glühen; eben so soll man auch 5 Th. gebrannten Alaun mit 1 Th. Kohlenpulver mischen und glühen.

Diese so dargestellten Pyrophore versagen sehr oft ihren Dienst, wenn nicht die erforderliche hohe Hitze bei ihrer Darstellung gegeben wird; ich habe gefunden, dass, wenn nach folgender Vorschrift gearbeitet wird, man stets wirksame Präparate erhält.

Man nimmt 3 Th. gepulverten gebrannten Alaun und 1 Th. Mehl, mischt beide innig in einem Mörser, bringt die Mischung in ein Medicinglas, welches man bis an den Hals in Sand stellt, der sich in einem hessischen Schmelztiegel befindet; so vorgerichtet, wird der Tiegel zwischen glühenden Kohlen in einem gut ziehenden Windofen bis zur starken Rothglühhitze gebracht, so dass das Glas fast schmilzt; hierauf verschliesst man die Oeffnung des Glases mit einem Korke und lässt erkalten. Die schwarze, kohlige Masse, auf ein eisernes Blech geschüttet, versagt bei vorhergegangener guter Mischung und richtig gehaltener Temperatur fast nie. Jedoch ist zu bemerken, dass der Pyrophor, welcher aus einem Gemisch von 5 Th. gebranntem gepulvertem Alaun und 1 Th. *gepulverter* Holzkohle auf dieselbe Weise darge-

stellt worden war wie der zuerst aufgeführte, nach seinem völligen Erkalten beim Ausschütten auf ein Blech fast mit Funkensprühen erglühte, daher dieser besonders geeignet ist, um die Eigenschaften der Pyrophore kennen zu lernen.

Serullas hat bekanntlich eine Vorschrift zur Bereitung eines sehr leicht entzündlichen Pyrophors gegeben, auf dessen Gefährlichkeit unter gewissen Umständen besonders aufmerksam zu machen, eigentlich der Zweck dieser Mittheilung ist.

Es wurden nach Serullas's Angabe 40 Theile gepulverter Brechweinstein mit 1 Th. Kienruss (auch Holzkohlenpulver) innig in einem Mörser gemischt und die Mischung, wie oben schon bemerkt, in einem Medicinglase bis fast zum Weichwerden des Glases geglüht; die schwarze Masse entzündete sich nach ihrem Erkalten schon während des Ausschüttens, sie wurde schnell in einen hessischen Schmelztiegel geschüttet und sogleich mit einer Schicht Sand bedeckt, um so viel als möglich die Einwirkung der Atmosphäre abzuhalten, und hierauf ruhig bei Seite gestellt; nach etwa 2 Stunden wurde mit einem starken eisernen Drahte die Sanddecke durchstochen, indem man versuchen wollte, die etwas zusammengesinterte schwarze Masse in kleinere Stückchen zu zertheilen; allein in demselben Augenblicke, wo der Stab nur ein wenig stark auf die Masse aufgesetzt wurde, entstand eine so heftige und plötzliche Detonation, dass der mittlere Theil des Tiegels zertrümmert und weit umhergeschleudert wurde mit sammt seinem Inhalte; die Detonation war von einem starken Knalle begleitet und so instantan, dass der untere Theil des Tiegels stehen blieb und der obere Theil ringförmig von dem mittleren Theile, welcher eigentlich nur zertrümmert wurde, sich absonderte; dass aber nur der mittlere Theil des Tiegels durch die Detonation zerstört wurde, hat seinen Grund darin, dass in diesem Theile des innern Raumes des Tiegels der Pyrophor von dem Eisendrahte berührt wurde, daher hier auch nur der Punct lag, von dem die Entzündung des Pyrophors ausging; das Unversehrtbleiben des unten und oben abgesprengten Ringtheiles des Tiegels erklärt sich nun leicht aus dem bekannten Gesetze des Beharrungsvermögens.

Der Grund der Detonation ist wohl in der durch Friction entstandenen Erglühung der in der kohligen Masse im höchst fein vertheilten Zustande vorhandenen Legirung von Antimon und

Kalium zu suchen, welche Erglühung sich momentan durch die Masse verbreitet hat und nun eine ähnliche Wirkung hervorbrachte, wie die plötzliche Detonation des Knallsilbers oder Knallquecksilbers auf die in der Pulverkammer eines Geschosses befindliche Pulver-Ladung.

VI.

Ueber die Producte der Einwirkung des Schwefelammoniums auf einige organische Körper, und über die copulirten Säuren der Chlornaphtalinverbindungen.

Von

Dr. N. Zinin.

(*Bulletin de St. Pétersbourg.*)

Das Nitronaphtalese löst sich ziemlich leicht in mit Ammoniak gesättigtem Weingeiste zu einer schön dunkelkarminrothen Flüssigkeit auf, welche, mit Schwefelwasserstoff behandelt, allmählig ihre rothe Farbe verliert und bei der vollkommenen Sättigung grünlich-braungelb wird. — Kocht man diese Flüssigkeit, so schlägt sich aus derselben eine verhältnissmässig grosse Quantität Schwefel in Pulverform nieder; — bei der Destillation muss man folglich die Maassregeln beobachten, welche bei der Darstellung des Naphtalidams vorgeschrieben sind.

Sobald aus der Flüssigkeit sich kein Schwefel mehr abscheidet, setzt man zu derselben Wasser und kocht ein Mal gut auf, filtrirt schnell die kochend heisse Auflösung durch Papier und lässt erkalten; es krystallisirt aus derselben eine reichliche Menge langer, dünner, glänzender Nadeln von kupferrother Farbe. In der Retorte bleibt eine dunkelbraune, fast schwarze, harzige, in der Hitze zähe Masse; — man kocht diese mehrmals wiederholt mit reinem Wasser so lange aus, bis in dem abgekühlten Absude sich keine Krystalle mehr bilden.

Jetzt wird alles Herauskrystallisirte von dem Wasser durch Filtration getrennt, wieder in reinem Wasser aufgelöst, die Auflösung, im Falle es nöthig ist, schnell filtrirt und in einem

gut verschlossenen Gefässe erkaltet; — hier krystallisirt der Körper ganz rein aus. — Die nadelförmigen Krystalle sind fast metallglänzend; ihre Farbe ist gelb, in's Kupferrothe spielend. — Sie lösen sich schwer in Wasser, jedoch leicht in Alkohol und Aether auf. Die wässrige Lösung ist schwach bräunlich-rothgelb gefärbt, die weingeistige und die ätherische viel dunkler. — Alle diese Auflösungen, besonders die weingeistige, verändern sich schnell an der Luft, — sie werden trübe und braun, geben beim Abdampfen nur wenige dunkelbraune Krystalle und lassen ein braunes Pulver fallen.

Im trockenen Zustande lässt sich der Körper gut aufbewahren, selbst an der Luft; bei 100° C. verändert er sich nicht, bei 160° C. schmilzt er zu einer gelbbraunen Flüssigkeit und es sublimirt sich ein wenig; über 200° C. erhitzt, kocht er, ein Theil destillirt über, der andere zersetzt sich, — in der Retorte bleibt viel Kohle, im Halse der Retorte haben sich wenige nadelförmige Krystalle sublimirt. Der sublimirte wie der destillirte Körper ist immer braun und durch die Producte der Zersetzung verunreinigt; beim Erhitzen auf einem Platinbleche an der Luft brennt er mit gelber, stark russender Flamme und verbreitet einen naphtalinartigen, nicht unangenehmen Geruch.

Dieser Körper ist eine neue organische Base, welche der Zusammensetzung und der Entstehungsweise nach *Seminaphtalidam* genannt werden könnte. Diese Substanz, in trockenem Zustande mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst sich zu einer dunkel-violettrothen Flüssigkeit auf, die monatelang unverändert bleibt; beim Zusatz von Wasser erstarrt sie aber gleich zu einer röthlich-weissen, krystallinischen Masse. Die weingeistige Auflösung des Seminaphtalidams entfärbt sich mit allen wässrigen Säuren; — ist sie concentrirt, so erstarrt sie mit Schwefelsäure, mit Phosphorsäure, so wie auch mit Salzsäure, zu einem weichen, krystallinischen Magma, das aus mikroskopischen weissen Nadeln oder Blättchen besteht. Durch Ammoniak wird aus einer wässrigen Auflösung dieses Magma's das unveränderte Seminaphtalidam in röthlichen, nadelförmigen Krystallen niedergeschlagen. Mit starker Salpetersäure verwandelt es sich in ein violettbraunes Pulver, indem es scheinbar dieselbe Veränderung erleidet, welche in dem Aufgelösten an der Luft vor sich geht; auch mit verdünnter Salpetersäure konnte ich keine

Verbindung hervorbringen. Das salzsaure Seminaphtalidam, in Wasser aufgelöst und mit Chlorgas behandelt, verwandelt sich in ein rothbraunes Pulver, das in Wasser fast unlöslich ist, — in Weingeist löst es sich mit dunkler, karminrother Farbe und setzt sich beim Abkühlen der heissen Auflösung unverändert ab. Mit chlorsaurem Kali wird das Seminaphtalidam in ein ähnliches Pulver verwandelt, dessen Farbe etwas heller ist.

Das möglichst gereinigte und in trockener Luft bei 100° C. entwässerte Seminaphtalidam wurde analysirt:

0,300 Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,833 Kohlensäure und 0,171 Wasser, folglich in 100: 75,72 Proc. Kohlenstoff und 6,33 Proc. Wasserstoff.

0,305 gaben 0,844 Kohlensäure und 0,173 Wasser, folglich: 75,47 Proc. Kohlenstoff und 6,30 Proc. Wasserstoff.

0,535 gaben nach der Methode von Will und Varrentrapp 1,517 Platinsalmiak, entsprechend 0,0963 Stickstoff, folglich enthält der Körper 18,00 Proc. Stickstoff.

Die einfachste Formel, welche am besten mit den gefundenen Zahlen übereinstimmt, ist $C_{10}\ H_{10}\ N_2$, denn man hat:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{10} =	750,00	75,79	75,72	75,47
H_{10} =	62,50	6,31	6,33	6,30
N_2 =	177,04	17,90	18,00	18,00
	989,54	100,00	100,05	99,77.

Das schwefelsaure Salz der Base wird nur auf folgende Weise für Analysen rein genug dargestellt: Zu einer concentrirten, kalten Auflösung des Seminaphtalidams in Weingeist setzt man wässrige, nicht zu sehr verdünnte Schwefelsäure, doch nur so viel, dass noch etwas freie Base in der Flüssigkeit bleibt, was leicht an der Farbe der Flüssigkeit zu erkennen ist; den gebildeten weissen Niederschlag wirft man auf ein Filter und wäscht ihn mit kaltem Weingeist aus, bis dieser ziemlich farblos durchläuft. Jetzt presst man die Masse zwischen Fliesspapier gut aus und trocknet sie erst unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, und dann in einem trockenen Luftstrome bei 100° C.; in stärkerer Hitze färbt sich das Salz roth und zersetzt sich. Das getrocknete Salz ist ein weisses, mattes Pulver; in diesem Zustande verändert es *sich nicht* an der Luft; in Wasser und Wein-

geist löst es sich, unter partieller Zersetzung, nur schwer a[illegible] — die kochend heisse Auflösung setzt beim Erkalten bräunli[illegible] gefärbte Blättchen ab.

0,430 von dem Salze gaben 0,388 schwefelsauren Bar[illegible] folglich enthält das Salz 31,00 Proc. Schwefelsäure.

0,451, mit chromsaurem Bleioxyd analysirt, gaben 0,7[illegible] Kohlensäure und 0,195 Wasser; diess entspricht in 100: 47,[illegible] Proc. Kohlenstoff und 4,80 Proc. Wasserstoff.

Das Salz ist also auf folgende Weise zusammengesetzt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	= 750,00	46,78	47,09
H_{12}	= 75,00	4,67	4,80
N_2	= 177,04		
O	= 100,00		
SO_3	= 501,16	31,26	31,00
	1603,20		

und enthält wie die Sauerstoffsalze aller organischen Basen ein Aequivalent Wasser.

Das phosphorsaure Salz, wie man es beim Zusammengiessen der weingeistigen Auflösung der Base mit einer wässrigen Auflösung der Phosphorsäure bekommt, bildet weisse, glänzende, krystallinische Schüppchen; es ist beständiger als das schwefelsaure Salz, löst sich schwer in Wasser und Weingeist auf und krystallisirt aus diesen Auflösungen fast unverändert.

Das weinsteinsaure Salz, auf dieselbe Weise dargestellt wie das vorige, krystallisirt in feinen Nadeln, die um verschiedene Puncte sich radienförmig gruppiren. Die Nadeln sind weiss, ziemlich leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwerer in Aether. Das Salz zersetzt sich im aufgelösten Zustande, im trockenen verändert es sich nicht so leicht.

Das oxalsaure Salz ist ein weisses, krystallinisches Pulver, schwerlöslich in Wasser, noch schwerer in Weingeist und Aether. Die abgekühlte heisse Auflösung lässt weisse, glänzende Blättchen fallen.

Um die reine salzsaure Verbindung darzustellen, wird zu einer kalten, concentrirten, weingeistigen Auflösung des Seminaphtalidams ziemlich starke Salzsäure tropfenweise zugesetzt und die Flüssigkeit dabei abgekühlt, damit sie sich nicht erhitze. Das Gemisch erstarrt zu einem weissen, consistenten Brei von

silberglänzenden Blättchen; man wirft ihn auf ein Filter, wäscht mit etwas Weingeist, presst zwischen Löschpapier gut aus und trocknet anfangs im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Aetzkalk, hierauf, gut zerrieben, in einem Strome trockener Luft bei 100° C. Das erhaltene Salz ist ein weisses, krystallinisches Pulver, schwerlöslich in Wasser und Weingeist. Die Auflösungen färben sich an der Luft braun; in feuchtem Zustande verändert sich die Verbindung leicht, in trockenem aber ist sie gut aufzubewahren. Sie lässt sich nicht sublimiren und wird beim Erhitzen zersetzt.

0,248 des Salzes gaben 0,469 Kohlensäure und 0,115 Wasser, folglich 51,57 Proc. Kohlenstoff und 5,14 Proc. Wasserstoff.

0,294 gaben 0,561 Kohlensäure und 0,140 Wasser, folglich 52,04 Proc. Kohlenstoff und 5,28 Proc. Wasserstoff.

0,325, mit reinem Kalk geglüht, gaben 0,402 Chlorsilber; diess entspricht 30,51 Proc. Chlor.

Dieser Analyse zufolge muss man die Zusammensetzung des Salzes durch die Formel ausdrücken:

			Berechnet.	Gefunden.	
C	=	750,00	51,91	51,57	52,04
H_{12}	=	75,00	5,19	5,14	5,28
N_2	=	177,04	—	—	—
Cl_2	=	442,65	30,63	30,51	30,51
		1444,69.			

Es wurde zur Controle des Atomgewichtes der Base das Platinsalz dargestellt und analysirt. Dieses Salz ist ein gelblichbraunes, schwerlösliches Pulver. — 0,327 der gut getrockneten Verbindung liessen nach dem Glühen 0,113 Platin; diess giebt für das Atomgewicht der Base 995,00; es ist also noch um 2 Aequiv. Wasserstoff leichter als das Atomgewicht des Nicotins.

Mit Quecksilberchlorid giebt das salzsaure Salz eine leicht lösliche Verbindung, welche in weissen, silberglänzenden, ziemlich grossen Blättchen krystallisirt.

Das Seminaphtalidam scheint mit Blausäure sich nicht verbinden zu können; in wässriger Blausäure löst es sich nicht leichter als in reinem Wasser auf; aus einer weingeistigen, mit concentrirter Blausäure versetzten Auflösung krystallisirt es unverändert; die wässrige Schwefelblausäure jedoch löst das Seminaphta-

lidam sehr leicht und in beträchtlicher Menge auf, besonders beim Erhitzen; in der abgekühlten Auflösung bilden sich weisse, glänzende Blättchen des schwefelblausauren Salzes.

Nimmt man an, dass die Zusammensetzung des Nitronaphtalese durch die Formel $C_{20}\ H_{12}\ N_4\ O_8$ auszudrücken sei, so muss bei der Bildung der beschriebenen Base aus diesem Körper das Atomgewicht des letzteren sich halbiren, denn statt $C_{20}\ H_{20}\ N_4$ bekommt man $C_{10}\ H_{10}\ N_2$.

Das Nitronaphtalese löst sich in dem mit Ammoniakgas gesättigten Weingeiste sehr schwer und in geringer Menge zu einer rosenrothen Flüssigkeit auf; bei dem Sättigen derselben mit Schwefelwasserstoff geht ihre Farbe in Gelblich-rothbraun über, indem sich eine beträchtliche Quantität des im Ueberschusse zugesetzten Nitronaphtalise auflöst. Diese Auflösung wird beim Erhitzen rein grün, lässt aber keinen Schwefel fallen. Destillirt man die Flüssigkeit fast bis zur Trockene ab und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser, so wird dieses karminroth gefärbt und lässt beim Abkühlen ein rothbraunes Pulver fallen, welches keine basischen Eigenschaften zu besitzen scheint.

Nachdem die Einwirkung des Schwefelammoniums auf Nitronaphtalese untersucht war, schien es auch interessant, zu wissen, wie sich andere Körper mit demselben Reagens verhalten. Jetzt kann ich aber nur etwas Vorläufiges darüber mittheilen.

Behandelt man die weingeistige Auflösung des Binitrobenzids mit Schwefelammonium und destillirt dann die Flüssigkeit, so bildet sich, beim Ausscheiden einer grossen Menge Schwefel, ein harziger, gelblich-brauner Körper. In Wasser scheint er vollkommen unlöslich zu sein, in Weingeist und Aether löst er sich mit gelber Farbe, aber nur schwer und in geringer Quantität auf; die Auflösungen verändern sich bald an der Luft, werden dunkler gefärbt und lassen ein grünliches Pulver fallen. Aus einer kochenden, vor der Einwirkung der Luft geschützten, weingeistigen oder ätherischen Auflösung setzt sich der Körper beim Abkühlen in gelben Flocken ab; in Berührung mit der Luft, besonders in feuchtem Zustande, färben sie sich bald grünlich; in siedendem Wasser schmelzen sie zu einem zähen bräunlichen Liquidum. Dieser Körper, den ich Semibenzidam zu nennen vorschlage, verhält sich wie eine Base: er giebt mit Schwefelsäure und mit Salzsäure gelbe, in Wasser, Weingeist und Aether

fast unlösliche Verbindungen, welche ihrer leichten Zersetzbarkeit und der Schwerlöslichkeit des Semibenzidams wegen sich schwer rein darstellen lassen; denn nimmt man eine kalte weingeistige oder ätherische Auflösung des letzteren, so ist fast nichts von demselben darin; nimmt man hingegen eine heisse Auflösung und setzt wenig Säure zu, so wird mit der Verbindung auch etwas Semibenzidam ausgefällt; setzt man aber zu einer heissen Auflösung mehr Säure, als in die Verbindung eingehen kann, so bildet sich ein grünlicher Niederschlag, in welchem ein Theil des Körpers sich schon in verändertem Zustande befindet.

Das Semibenzidam und seine salzsaure Verbindung wurden analysirt; das Verhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoff ist bei mehreren Analysen immer gleich ausgefallen, — nämlich $C_6 : H_8$ im Semibenzidam und $C_8 : H_{10}$ in der salzsauren Verbindung, stets wurde aber in der letztern 1 bis 1,5 Procent Kohlenstoff weniger gefunden, als die Formel $C_6\ H_{10}\ N_2\ Cl_2$ verlangt. Wegen Mangel an Substanz konnte ich den Stickstoffgehalt nicht bestimmen und musste daher die genauere Untersuchung des Semibenzidams bis auf weiteres aufgeben. Vorläufige Versuche machen es wahrscheinlich, dass auch das Nitrobenzoen eine Base zu geben vermag. Verschiedene organische Säuren, besonders die mit Salpetersäure copulirten, werden durch die Einwirkung des Schwefelammoniums verändert; auch einige indifferente stickstofffreie Körper zersetzen sich bei dem Behandeln mit diesem Reagens in mannigfaltige Verbindungen; so z. B. bekommt man aus Benzyl zwei oder drei verschiedene Körper. Bis jetzt wurde nur einer im Zustande der gehörigen Reinheit erhalten und analysirt; dieser ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Weingeist und Aether, krystallisirt aus diesen Auflösungen in concav-convexen Linsen von weisser Farbe; die einzelnen Krystalle wachsen zu schraubenförmigen Drusen zusammen; sie schmelzen beim Erhitzen auf 47° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich unverändert destilliren lässt und bei 42° C. zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Der Körper hat einen bittermandelölartigen Geruch, einen süsslichen, beissenden Geschmack; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich leicht auf und wird aus dieser Auflösung durch Wasser abgeschieden; aus salzsäurehaltigem Weingeiste krystallisirt er in platten, dünnen Nadeln, wird aber in der Zusammensetzung nicht verändert; in starker Salpeter-

säure löst er sich leicht mit rother Farbe auf; kocht man diese Auflösung, so verwandelt er sich in eine gelbe, harzige Verbindung, die aus ihrer Auflösung durch Wasser nicht vollständig gefällt werden kann. Eine wässrige Auflösung von Aetzkali greift ihn nicht an; in Kalitinctur löst er sich auf, scheint aber selbst beim Kochen und Abdampfen fast zur Trockne wenig verändert zu sein; von Chlorgas wird der geschmolzene Körper auch sehr schwer angegriffen. Mit Kalihydrat geschmolzen, gaben die Krystalle kein Ammoniak, sie enthalten also keinen Stickstoff. Der ganz weisse, zwei Mal in Aether umkrystallisirte Körper wurde analysirt.

0,2339, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,7355 Kohlensäure und 0,132 Wasser, folglich enthält der Körper 85,75 Proc. Kohlenstoff und 6,27 Proc. Wasserstoff; — die Formel $C_{14} H_{12} O$ verlangt 85,71 Proc. Kohlenstoff und 6,12 Proc. Wasserstoff, sie drückt also die Zusammensetzung des Körpers aus. Die Art und Weise, wie dieser Körper aus Benzyl entsteht, ist leicht einzusehen.

Schliesslich werde ich noch zwei copulirte Säuren beschreiben, die der Naphtalinreihe angehören. Diese Säuren können Chlornaphtalasunterschwefelsäure und Chlornaphtalesunterschwefelsäure genannt werden; sie bilden sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die entsprechenden Verbindungen des Naphtalins mit Chlor.

Werden zwei Vol. englische Schwefelsäure mit einem Vol. gereinigtem Chlornaphtalase *) zusammengegossen und bei beständigem Umrühren etwa eine Viertelstunde in einem auf 140° C. erhitzten Oelbade gehalten, so verbinden sie sich und geben eine durchsichtige, bräunliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen unverändert bleibt, aber mit einigen Tropfen Wasser vermischt, zu einer butterartigen, kaum krystallinischen Masse von weisser Farbe erstarrt; diese breitet man auf einem porösen Ziegelsteine aus, von welchem die überschüssige Schwefelsäure grösstentheils aufgesogen wird. In Wasser und Weingeist löst sich die gebil-

*) In einem früheren Artikel (*Bull. T. X, No.* 18) habe ich angegeben, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlornaphtalase sich Chlornaphtalise abscheidet; später fand ich aber, dass es nicht immer stattfindet und dass mein Chlornaphtalase, welches ich zu den ersten Versuchen verwendet hatte, wahrscheinlich nicht rein gewesen ist; — der letzte Körper war in demselben schon fertig gebildet.

dete Säure leicht auf; beim Erhitzen schmilzt sie erst zu einer bräunlichen Flüssigkeit, dann verbreitet sich ein naphtalinartiger Geruch und die Säure zersetzt sich; ihr Geschmack ist säuerlich-bitter, zusammenziehend. Mit Baryt giebt sie ein schwerlösliches, in mikroskopischen Nadeln krystallisirtes, mattweisses Salz; dieses wurde möglichst gereinigt, bei 150° C. getrocknet und dann analysirt.

0,514 des Salzes gaben 0,201 schwefelsauren Baryt, folglich enthält es 25,66 Proc. Baryt.

0,5085 gaben bei der Bestimmung des Schwefels 0,380 schwefelsauren Baryt, folglich 10,31 Proc. Schwefel.

0,560 gaben 0,254 Chlorsilber, folglich 11,18 Proc. Chlor.

0,754 gaben 1,072 Kohlensäure und 0,145 Wasser, folglich 38,77 Proc. Kohlenstoff und 2,13 Proc. Wasserstoff.

Diesen Analysen zufolge ist die Formel des Salzes;

			Berechnet.	Gefunden.
C_{20}	=	1500,00	38,69	38,77
H_{12}	=	75,00	1,93	2,13
Cl_2	=	442,65	11,41	11,18
S_2	=	402,33	10,37	10,31
O_5	=	500,00	—	—
BaO	=	956,88	25,68	25,66.

Das Kalisalz in ein mattes, weisses, in Wasser und Alkohol schwerlösliches Pulver. 0,566 des Salzes gaben 0,175 schwefelsaures Kali, folglich 16,71 Proc. Kali. Die Formel $C_{20} H_{12} Cl_2 S_2 O_5 + KO$ verlangt 16,80 Proc. Kali.

Das Ammoniaksalz ist eine weisse, leichtlösliche, unkrystallinische Masse; die Auflösungen der Eisenoxydul- und der Silberoxydsalze bilden in der Auflösung dieses Salzes weisse, flockig-käseartige, lösliche Niederschläge; das Silbersalz zersetzt sich schon bei 100° C. — Das Kupferoxydsalz der Säure ist bläulich, leichtlöslich; das Bleioxydsalz ist ein weisses, fast unlösliches Pulver.

Chlornaphtalese verbindet sich mit Schwefelsäure bei denselben Bedingungen wie das Chlornaphtalase zu einer weissen, in Wasser leicht löslichen Säure; diese ist butterartig, nur wenig consistenter als die vorige; sie giebt mit Baryt und Kali schwerlösliche, in kleinen Nadeln krystallisirende, weisse, silberglänzende Salze. *Das Ammoniaksalz* ist sehr leicht löslich; das Sil-

bersalz, schwerlöslicher, krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen.

0,306 des bei 150° C. getrockneten Barytsalzes gaben 0,103 schwefelsauren Baryt, welcher 22,07 Proc. Baryt entspricht.

0,345 gaben 0,240 schwefelsauren Baryt, folglich 9,59 Proc. Schwefel.

0,362 gaben 0,302 Chlorsilber, folglich 20,57 Proc. Chlor.

0,385 gaben 0,491 Kohlensäure und 0,0525 Wasser, folglich enthält das Salz 34,77 Proc. Kohlenstoff und 1,51 Proc. Wasserstoff.

0,3947 gaben 0,5055 Kohlensäure und 0,0531 Wasser, dies entspricht 34,92 Proc. Kohlenstoff und 1,49 Wasserstoff.

Die Formel des analysirten Barytsalzes ist also die folgende: $C_{20} H_{10} Cl_4 S_2 O_5 + BaO$, denn man hat:

			Berechnet.	Gefunden.	
C_{20}	=	1500,00	34,82	34,77	34,92
H_{10}	=	62,50	1,45	1,51	1,49
Cl_4	=	885,30	20,55	20,57	—
S_2	=	402,33	9,34	9,59	—
O_5	=	500,00	—	—	—
BaO	=	956,88	22,21	22,07	—
		4307,01.			

0,554 des bei 120° C. getrockneten Kalisalzes gaben 0,151 schwefelsaures Kali, folglich 14,75 Proc. Kali; nach der Formel $C_{20} H_{10} Cl_4 S_2 O_5 + KO$ hat man 14,97 Proc. Kali.

0,460 des bei 100° C. getrockneten Silbersalzes gaben 0,170 Chlorsilber, folglich enthält das Salz 29,89 Proc. Silberoxyd; die Formel $C_{20} H_{10} Cl_4 S_2 O_5 + AgO$ verlangt 30,23 Proc. Silberoxyd.

Was die Einwirkung des Chlors auf Naphtalinunterschwefelsäure betrifft, so haben mich die Versuche noch zu keinen entschiedenen Resultaten geführt.

VII.

Ueber das Athamantin, das Limon und die Analyse einer thierischen Concretion.

(Götting. gel. Anzeigen. 121. Stück. Den 29. Juli 1844.)

Der königl. Societät der Wissenschaften zu Göttingen wurden am 8. Juli von dem Prof. Wöhler die Resultate mehrerer in dem academischen Laboratorium vorgenommener Untersuchungen vorgelegt. Wir geben in dem Folgenden einen kurzen Auszug daraus.

1) *Ueber das Athamantin.* Dieser Stoff ist vor einiger Zeit von Winckler in den Wurzeln und den halbreifen Samen von *Athamanta Oreoselinum* L. entdeckt worden. Zu einer näheren Untersuchung desselben hat sich Hr. Winckler mit Hrn. Schnedermann vereinigt. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass das Athamantin in seinen Eigenschaften sich den Fetten anschliesst, indem es durch Einwirkung verschiedener Agentien, namentlich auch der Alkalien, in Valeriansäure und einen anderen Körper zerlegt werden kann, der die Stelle des Glycerins in den gewöhnlichen Fetten zu vertreten scheint.

Man erhält das Athamantin am besten aus der getrockneten Wurzel von *Ath. Oreoselinum*, indem man dieselbe mit 80 procentigem Weingeist in der Wärme auszieht, von dem filtrirten Auszug den Alkohol und das Wasser abdestillirt und den Rückstand mit dem sechs- bis achtfachen Gewicht Aether behandelt, welcher daraus unreines Athamantin auszieht. Die Aether-Lösung wird mit Thierkohle behandelt und der Aether davon abdestillirt, worauf man den Rückstand in Weingeist von 60 bis 65° in gelinder Wärme auflöst. Wird diese Auflösung an einen kalten Ort hingestellt, so scheiden sich daraus nach und nach weisse, haarfeine, biegsame, strahlig gruppirte Nadeln ab, die oft mehrere Zoll lang sind und womit allmählig die ganze Flüssigkeit sich anfüllt; sie sind mit bräunlichen ölartigen Tropfen vermischt, welche man so viel wie möglich absondert und wovon man sie durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren vollständig befreit.

Das so erhaltene Product ist eine sehr lockere und leichte, blendend weisse, atlasglänzende Masse von zusammen gewebten, biegsamen, höchst feinen Krystallen, ähnlich dem langfaserigen Asbest. Die Verf. haben es lange für das reinste Athamantin gehalten und es als solches zu den meisten ihrer Versuche angewandt, bis sie fanden, dass das Athamantin auch grosse solide Krystalle bilden kann, und dass diese von der fein krystallisirten Masse durch eine etwas andere Zusammensetzung und niedrigeren Schmelzpunct abweichen, wonach es scheint, dass der letzteren trotz ihres reinen homogenen Ansehens noch eine fette Substanz beigemischt ist. Es gelang den Verfassern nicht, die grossen Athamantinkrystalle beliebig hervorzubringen. Am schönsten erhielten sie dieselben aus einem in öliger Form aus Alkohol abgeschiedenen Athamantin, als dieses bei Sommertemperatur längere Zeit mit dem überstehenden Alkohol gestanden hatte; die ölartige Masse hatte sich dann zum Theil in diese Krystalle umgesetzt, die aber nachher unter anscheinend gleichen Verhältnissen sich nicht wieder bildeten. Einige Male erhielten sie dieselben auch aus Alkohol zugleich mit der gewöhnlichen Krystallisation, aber immer nur in geringer Menge. Die Krystalle waren zum Theil fast zolllang, vollkommen farblos und bildeten vierseitige, anscheinend rechtwinklige Prismen mit abgestumpften Ecken, an denen zwei gegenüber liegende Abstumpfungsflächen gegen die beiden anderen sehr vergrössert waren. Einzelne Krystalle erschienen als Octaëder, deren vier in einer Ebene liegende Ecken stark abgestumpft waren. Die Grundform schien ein Quadratoctaëder zu sein. Eine Messung der Krystalle war wegen mangelnden Glanzes nicht ausführbar.

Das Athamantin hat einen eigenthümlichen, ranzig seifenartigen, vorzüglich in der Wärme bemerkbaren Geruch und ranzig bitterlichen, hinterher schwach kratzenden Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Aus seiner in der Wärme gesättigten Auflösung in Alkohol oder Aether scheidet es sich beim Erkalten in ölartigen Tropfen aus, die gewöhnlich längere Zeit weich bleiben und dann krystallinisch erstarren. Beim Erwärmen schmilzt es zu einem gelblichen, in Wasser zu Boden sinkenden, ölartigen Liquidum, welches nach dem Erkalten eine klare terpentinähnliche Masse bildet, die erst nach längerer Zeit wieder

erstarrt, indem sich darin wawellitähnliche Krystallsterne bilden, in welche nach und nach die ganze Masse sich verwandelt. Der Schmelzpunct des reinen Athamantins liegt sehr nahe bei 79°, die fein krystallisirte Masse dagegen schmilzt schon bei 59 bis 60°. Das Athamantin lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen, verträgt indess ohne Zersetzung eine ziemlich hohe Temperatur. Bei der trocknen Destillation giebt es neben anderen Producten eine reichliche Menge Valeriansäure. Es enthält keinen Stickstoff. Die Verbrennungsanalysen, mit den soliden Krystallen angestellt, ergaben für dasselbe die Formel $C_{24} H_{15} O_7$, welche, wie weiterhin angeführt, auch anderweitig sich bestätigte.

Das fein krystallisirte Athamantin zeigte bei den Analysen constant eine abweichende Zusammensetzung. Nach dem Mittel derselben enthält es 1,9 Procent Kohlenstoff und 0,5 Proc. Wasserstoff mehr wie die grossen Krystalle. Gleichwohl wurde es von den Verfassern zu den sämmtlichen nachfolgenden Versuchen angewandt, im Anfange, weil sie es für ganz rein hielten und die grösseren Krystalle noch nicht kannten, und nachher, weil ihnen von den letzteren kaum mehr, als zu den Analysen erforderlich war, zu Gebote stand.

Verhalten des Athamantins zu Chlorwasserstoffsäure. Wird über Athamantin bei gewöhnlicher Temperatur trockenes salzsaures Gas geleitet, so absorbirt es dasselbe, fängt bald an zusammenzubacken und schmilzt nach und nach, ohne sich dabei merklich zu erwärmen, zu einem klaren gelbbraunen öligen Liquidum, welches alsbald wieder zu erstarren anfängt, indem sich darin feine, weisse, strahlig gruppirte Nadeln bilden. Dieses Erstarren beginnt schon, während ein Theil des Athamantins noch ungeschmolzen und unverändert ist, und die Einwirkung des Gases auf dasselbe wird dann dadurch verhindert oder erschwert, weshalb man, um letztere möglichst vollständig zu machen, das Gas rasch zuströmen lassen und die Masse, sobald sie zu schmelzen beginnt, durch Drehen und Bewegen des Gefässes möglichst über die Wände desselben auszubreiten suchen muss. Bei gelindem Erwärmen der flüssig gewordenen Masse sieht man daraus Gasblasen sich entwickeln, die immer häufiger werden, je mehr man die Temperatur steigert, und die bei 100° ein förmliches Kochen veranlassen; zugleich destillirt eine klare farblose Flüssigkeit *davon ab*, die wasserhaltige Valeriansäure

ist; die Masse verdickt und trübt sich nach und nach durch Abscheidung eines festen Körpers, wird endlich ganz starr und trocken und gänzlich in diesen Körper verwandelt. Es ist diess der Körper, welcher in dem Athamantin die Stelle des Glycerins vertritt. Die Verfasser schlagen für ihn den Namen *Oroselon* vor.

Lässt man die liquid gewordene Masse wieder erstarren und erwärmt sie erst dann auf 100°, so zergeht sie wieder zu einem nicht ganz dünnflüssigen, durch Abscheidung von Oroselon getrübten Liquidum, welches dieselbe Gasentwickelung und Abscheidung von Valeriansäure zeigt und sich nach hinreichendem Erhitzen ebenfalls gänzlich in Oroselon verwandelt.

Das Oroselon bleibt als eine amorphe poröse Masse von grauweisser Farbe zurück. Es wird durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren gereinigt, welches indess nur unvollkommen gelingt. In Alkohol löst es sich, selbst in der Wärme, ziemlich schwer auf; die Auflösung hat eine gelbe Farbe. Beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung scheidet es sich in warzenförmigen Massen aus, welche an die Gefässwände sich ansetzen und aus concentrischen Anhäufungen feiner Krystallnadeln bestehen. Am schönsten wird es erhalten, wenn man die auf dem Sandbade stark eingedunstete Lösung mit demselben langsam erkalten lässt; es scheidet sich dann in lockeren blumenkohlähnlichen Massen ab, die unter der Loupe als Aggregate kugelig gruppirter feiner biegsamer Nadeln erscheinen. Durch Waschen mit wenigem Alkohol wird es weisser und von anhängendem Athamantin befreit. Es behielt indess immer eine schwach gelbliche Farbe, welche ihm nicht entzogen werden konnte, wiewohl es im reinen Zustande ohne Zweifel ganz weiss ist; dieses scheint theils von der unvollkommenen Reinheit des angewandten Athamantins, theils davon herzurühren, dass es beim Verdunsten seiner Lösung eine Veränderung erleidet, indem dieselbe dabei eine grünlich-braune, nach und nach rothbraun werdende Farbe annimmt. Das Oroselon ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser und wird von Aether ungefähr in demselben Grade, wie von Alkohol, und mit gelber Farbe aufgelöst. Mit verdünntem Kali oder Ammoniak übergossen, färbt es sich gelb und löst sich in geringer Menge mit rein und lebhaft gelber Farbe darin auf. Von concentrirter Kalilauge wird es in der Wärme in reichlicher Menge mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Säuren bewirken in diesen

Lösungen einen gelblich-weissen Niederschlag. Bei ungefähr 190° schmilzt es zu einem gelben klaren, beim Erkalten zu einer bernsteingelben nicht krystallinischen Masse erstarrenden Liquidum, welches bei weiterem Erhitzen verkohlt und zerstört wird. Es verliert bei diesem Schmelzen nicht merklich an Gewicht, erleidet aber dabei eine Veränderung der Art, dass es nachher nicht mehr krystallisirbar ist, sondern beim Verdunsten seiner Lösungen in ganz amorphen gelben Tropfen sich ausscheidet. Das Oroselon enthält kein Chlor. Die Verfasser nehmen für dasselbe die Formel $C_{14} H_5 O_3$ an, die einzige, welche, mit Rücksicht auf die Zusammensetzung des Athamantins, die Zersetzung desselben genügend erklärt. Die von ihnen angestellten Analysen stimmen mit dieser Formel sehr nahe überein, gaben indess immer einen etwas zu grossen Kohlenstoffgehalt, was wahrscheinlich in der nicht vollkommenen Reinheit des Oroselons seinen Grund hat. Sie beabsichtigen indess, hierüber noch fernere Versuche anzustellen, um so mehr, da das Oroselon, nach dieser Formel zusammengesetzt, mit wasserfreier Benzoësäure isomerisch sein würde.

Die bei der Zersetzung des Athamantins durch Salzsäure abdestillirende Flüssigkeit stimmt mit der Valeriansäure in Geruch, Geschmack und übrigen Eigenschaften vollkommen überein. Ihre Identität mit derselben wurde überdiess durch die Analyse bestätigt; dieselbe ergab, dass sie wasserhaltige Valeriansäure, $C_{10} H_9 O_3 + H$, ist.

Um über die Natur des Gases, welches beim Erwärmen des durch Behandeln mit Salzsäure-Gas flüssig gewordenen Athamantins sich entwickelt, Auskunft zu erhalten, wurde dasselbe in einem Versuche in einer mit Quecksilber angefüllten Glocke aufgefangen und zu demselben ganz wenig Wasser gebracht; das Gas wurde davon augenblicklich und vollständig absorbirt. Dieses Resultat scheint mit Sicherheit auszuweisen, dass das entwickelte Gas blos aus Salzsäure besteht.

Das Athamantin zerfällt hiernach bei dieser Zersetzung ganz einfach in wasserhaltige Valeriansäure und Oroselon. 1 Atom Athamantin = $C_{24} H_{15} O_7$ giebt

1 At. wasserhaltige Valeriansäure	=	$10\,C + 10\,H + 4\,O$
1 — Oroselon — —	=	$14\,C + 5\,H + 3\,O$
		$24\,C + 15\,H + 7\,O.$

Nach der Rechnung sollte man hiernach von 100 Theilen Athamantin 52,7 Theile Oroselon erhalten. Die Verfasser suchten in einem Versuche die Quantität des letzteren zu bestimmen und erhielten 56,2 Proc. vom Gewicht des Athamantins. Dieses weicht zwar von der Rechnung bedeutend ab, indess erklärt sich der gefundene Ueberschuss genügend aus der nicht vollkommenen Reinheit des Athamantins und daraus, dass es kaum zu vermeiden ist, dass nicht etwas Athamantin unzersetzt und dem Oroselon beigemischt bleibt.

Das Athamantin erleidet dieselbe Zersetzung, wenn es, gleich von Anfang an fortwährend auf 100° erhitzt, der Einwirkung von salzsaurem Gas ausgesetzt oder wenn es mit concentrirter wässriger Salzsäure erhitzt wird. Dieses Verhalten scheint einige Beachtung zu verdienen; keines der gebildeten Producte enthält Chlor, und es hat hier ganz den Anschein, als ob die Wirkung der Salzsäure zu den katalytischen gehöre, da sie hierbei anscheinend keinerlei Art von chemischer Wirkung ausübt. Letzteres ist hier gleichwohl der Fall; die Salzsäure geht nach den Versuchen der Verfasser mit dem Athamantin eine Verbindung ein, die aber in der Wärme, und selbst bei gewöhnlicher Temperatur, in Salzsäure, wasserhaltige Valeriansäure und Oroselon sich zersetzt.

Sie halten die liquide Masse, in welche das Athamantin bei Behandlung mit salzsaurem Gas sich verwandelt und die alsbald zu erstarren anfängt, für diese Verbindung. Im erstarrten Zustande besteht sie an den Stellen, wo sie die Gefässwände in einer dünnen Schicht bedeckt, aus feinen weissen, sternförmig gruppirten Nadeln, die Hauptmasse indess zeigt nichts deutlich Krystallinisches, sie hat ein amorphes Ansehen, graue Farbe, ist durch und durch feucht und riecht stark nach Valeriansäure.

Beim Oeffnen des einige Zeit verschlossen gewesenen Gefässes treten Dämpfe von Salzsäure heraus, selbst wenn vorher lange Zeit kohlensaures Gas durch den Apparat geleitet wurde. Die Verfasser leiten dieses Verhalten daraus ab, dass die Salzsäure-Verbindung des Athamantins sich ausserordentlich leicht zersetzt, und dass sie schon während des Erstarrens zum Theil in Salzsäure, Valeriansäure und Oroselon zerfällt. Ein einziges Mal glückte es ihnen, dieselbe einigermaassen rein zu erhalten. Sie behandelten die erstarrte Masse mit Aether, welcher den

grössten Theil auflöste, einen Theil aber als ein weisses krystallinisches Pulver zurückliess. Dasselbe wurde rasch abfiltrirt und mit wenigem Aether abgespült. Durch die Loupe oder das Mikroskop betrachtet, erschien es ganz homogen und bestand aus kleinen tafelförmigen perlmutterglänzenden Krystallen von unbestimmter Form. Alkohol und Aether lösten es mit Leichtigkeit auf und liessen nach dem Verdunsten zum Theil nadelförmige Krystalle, zum Theil eine Masse von amorphem Ansehen zurück, letztere in grösster Menge oder ausschliesslich, wenn das Verdunsten in der Wärme geschah. Es schmolz schon unter 100° zu einer ölartigen Flüssigkeit, die aber, indem sich Gasblasen daraus entwickelten, sehr bald weisslich trübe und darauf ganz starr wurde, indem sie sich in Oroselon verwandelte. Mit Wasser zum Kochen erhitzt, schmolz es ebenfalls zu öligen Tropfen, die nach und nach verschwanden und sich ganz aufzulösen schienen; aus dem Wasser schied sich dann beim Erkalten ein krystallisirter Körper ab, von welchem weiterhin die Rede sein wird. Eine von den Verfassern angestellte Analyse dieser Substanz, bei welcher sie den Chlorgehalt bestimmten, gab ihnen ein Resultat, welches mit dem nach der Formel $C_{24} H_{30} O_7 + HCl$ berechneten Chlorgehalt nahe übereinstimmt. Es scheint hiernach keinem Zweifel unterworfen, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Athamantin 1 Atom des letzteren mit 1 Aequivalent der ersteren sich verbindet, und dass die Valeriansäure und das Oroselon erst als Zersetzungsproducte dieser Verbindung auftreten.

Bei späteren Versuchen gelang es den Verfassern nicht, diesen Körper in einiger Menge wieder zu erhalten. Nur Spuren davon, und nicht im reinen Zustande, blieben zuweilen beim Schütteln mit Aether zurück. Die ganze erstarrte Masse löst sich in Alkohol und Aether mit grösster Leichtigkeit auf, woraus hervorgeht, dass wenigstens ein grosser Theil derselben nicht aus Oroselon besteht, indem dieses ziemlich schwer löslich ist. Beim freiwilligen Verdunsten nimmt diese Flüssigkeit einen starken, angenehm obstartigen Geruch an, der mit dem des Valerianäthers ganz übereinstimmt, und lässt eine krystallinische Masse zurück, die nur Spuren von Chlor enthält und der Hauptsache nach aus Oroselon besteht. Beim Verdunsten in der Wärme bemerkt man denselben Obstgeruch, und es scheidet sich Oroselon in blumenkohlähnlichen Massen ab, welches indess, wie die Analyse zeigte,

noch etwas von der Salzsäure-Verbindung beigemischt enthielt. Die Verbindung des Athamantins mit Salzsäure zerlegt sich hiernach mit Alkohol mehr oder weniger vollständig in Salzsäure, Valerianäther und Oroselon. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn in die Alkohol- oder Aether-Lösung des Athamantins salzsaures Gas geleitet wird. Beim Verdunsten der Flüssigkeit riecht sie stark nach Valerianäther und es bleibt Oroselon zurück.

Vorhin wurde angeführt, dass die Salzsäure-Verbindung des Athamantins beim Kochen mit Wasser sich darin auflöst, und dass beim Erkalten dieser Auflösung ein krystallisirter Körper sich abscheidet. Die Verfasser erhielten diesen Körper, den sie zur Abkürzung mit *a* bezeichnen, in zu geringer Menge, um ihn genau und vollständig untersuchen zu können. In Bezug auf seine Bildung finden die grössten Anomalien statt; einige Male erhielten sie ihn durch Auskochen der mit Salzsäuregas behandelten rohen Masse, in anderen Fällen erhielten sie nichts davon, sondern es bildete sich Oroselon. Der Körper *a* krystallisirt aus der Auflösung in kochendem Wasser beim Erkalten derselben in feinen Nadeln, die unter dem Mikroskope als lange prismatische Krystalle erscheinen. Getrocknet, bildet er eine lockere weisse seidenglänzende Masse. Kochendes Wasser löst ihn in ziemlicher Menge auf, in kaltem Wasser ist er sehr wenig löslich. Alkohol und Aether lösen ihn leicht auf, und beim Verdunsten bleibt er in feinen Nadeln oder schuppigen Krystallen zurück. In verdünntem kaustischem Kali löst er sich mit schön gelber Farbe auf und wird daraus durch Säuren wieder in feinen Nadeln gefällt, wobei die Flüssigkeit zugleich die gelbe Farbe verliert. Auch von Ammoniak wird er, jedoch in geringerer Menge, mit gelber Farbe aufgelöst; diese Auflösung giebt mit essigsaurem Blei einen schön gelben Niederschlag. Er enthält kein Chlor. Die von den Verfassern angestellte Analyse scheint auszuweisen, dass er aus dem Oroselon durch Aufnahme von 1 Atom Wasser entsteht, oder dass er eigentlich der Körper wäre, welcher in dem Athamantin mit wasserfreier Valeriansäure verbunden ist. Er wäre hiernach mit wasserhaltiger Benzoësäure gleich zusammengesetzt, von welcher er jedoch sowohl durch die gelbe Farbe seiner alkalischen Lösungen, wie dadurch, dass er anscheinend nicht ohne Zersetzung sich verflüchtigen lässt, verschieden ist.

Verhalten des Athamantins zu schwefliger Säure. Schweflige Säure wirkt auf das Athamantin ganz ähnlich wie Salzsäure. Wird über dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur trockenes schwefligsaures Gas geleitet, so schmilzt es darin nach und nach zu einer klaren, gelbbräunlichen, öligen Flüssigkeit, die zuweilen Tage lang anscheinend unverändert bleibt und dann zu einer krystallinischen, in der Wärme flüssig werdenden Masse erstarrt, meistens aber schon nach mehreren Stunden sich zersetzt, indem Oroselon in kleinen Krystallen sich abscheidet und die Masse einen starken Geruch nach schwefliger Säure und Valeriansäure annimmt. Wird das Athamantin während und nach der Behandlung mit schwefliger Säure durch Eis und Wasser abgekühlt, so bilden sich in der anfangs liquiden Masse nach und nach kleine weisse Krystallsterne, womit sich zuletzt die ganze Masse, wie mit einer Rinde, bedeckt, während der übrige Theil noch längere Zeit seine ölige Form beibehält. Die krystallisirte Masse ist trocken, wachsartig, verliert beim Stehen fortwährend an Gewicht und riecht nach schwefliger Säure und Valeriansäure. Sie schmilzt schon unter 100°, wird aber, indem sie stark nach Valeriansäure riecht, während des Erhitzens nach und nach wieder starr, indem Oroselon zurückbleibt. Alkohol löst sie mit Leichtigkeit auf, und bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösung schien sie unverändert zurückzubleiben; beim Verdunsten in der Wärme roch die Flüssigkeit stark nach Valerianäther und es blieb Oroselon zurück. Dieses Verhalten zeigt, dass sich hier, ganz so wie bei der Salzsäure, eine Verbindung von Athamantin mit schwefliger Säure bildet, die sich sehr leicht in schweflige Säure, wasserhaltige Valeriansäure und Oroselon zersetzt. Die Verfasser haben diese Verbindung ihrer geringen Beständigkeit wegen nicht analysirt, dagegen suchten sie durch Wägung vor und nach der Behandlung mit schwefliger Säure die von dem Athamantin aufgenommene Quantität der letzteren zu bestimmen. Das erhaltene Resultat führt zu dem Schluss, dass die Verbindung aus 1 Atom Athamantin und 1 Atom schwefliger Säure besteht.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Athamantin. Athamantin, mit reiner concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, löst sich darin unter Erhitzung zu einer klaren bräunlichen Flüssigkeit auf, indem zugleich ein kräftiger Baldriangeruch sich entwickelt. Wird die Säure vorher mit wenigem Wasser verdünnt

und durch Eis abgekühlt, so ist die Auflösung fast ganz farblos. Beim Vermischen derselben mit Wasser entsteht ein starker gelblich-weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein gelblich- oder grauweisses Pulver bildet. Dieser Körper enthält keinen Schwefel. Er ist ein durch die Einwirkung der Schwefelsäure mehr oder weniger verändertes Oroselon, weshalb er auch bei den Analysen keine constante Resultate gab. Er löst sich wie das Oroselon in Alkohol und in Kali mit gelber Farbe auf, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass er durchaus nicht krystallisirt, sondern ganz amorph ist.

Die von diesem Körper abfiltrirte klare und farblose Flüssigkeit giebt bei der Destillation ein stark nach Valeriansäure riechendes Destillat, welches durch eine darin schwimmende weisse flockige Substanz getrübt ist. Die Menge derselben ist indess sehr gering. Abfiltrirt und getrocknet, bildet sie eine leichte, weisse krystallinische Masse, die sich in Aether und Alkohol leicht auflöst und beim Verdunsten der Lösung in feinen Nadeln zurückbleibt. Sie schmilzt über 100° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Die Verfasser lassen es unentschieden, ob diese Substanz mit dem Körper *a* identisch ist.

Die von dieser Substanz abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Alkali neutralisirt, die Flüssigkeit durch Verdunsten concentrirt und dann mit salpetersaurem Silber vermischt. Es entstand ein starker weisser Niederschlag, welcher beim Kochen sich auflöste, worauf beim Erkalten feine silberglänzende Blättchen sich ausschieden, welche in ihren Eigenschaften und, wie die von den Verfassern angestellten Analysen zeigten, auch in ihrer Zusammensetzung mit dem valeriansauren Silberoxyd vollkommen übereinstimmten.

Verhalten des Athamantins zu den Alkalien. Durch kaustische Alkalien wird das Athamantin ebenfalls unter Abscheidung von Valeriansäure vollständig zersetzt, ein Verhalten, durch welches es sich ganz den bekannten fetten Körpern anschliesst. Erhitzt man dasselbe mit Kalilauge, so löst es sich darin mit tief rothbrauner Farbe auf; ist die Kalilauge recht concentrirt, so geht die Auflösung fast schon ohne Anwendung von Wärme vor sich. Wird die klare rothbraune Auflösung mit Schwefelsäure sauer gemacht, so nimmt sie einen kräftigen Baldriangeruch an und es scheidet sich ein gelblich-weisser Niederschlag in reich-

licher Menge ab, der von der klaren und farblosen Flüssigkeit sich leicht abfiltriren lässt. Nach dem Auswaschen und Trocknen hat dieser Körper (*b*) von verschiedenen Bereitungen ein abweichendes Ansehen, was in den Versuchen der Verfasser zum Theil davon herrührt, dass sie zu seiner Bereitung das fein krystallisirte, damals für rein gehaltene Athamantin anwandten, was aber auch in einer Veränderung, welche dieser Körper durch den Einfluss des Alkali's erleidet, seinen Grund hat. Möglichst rein bildet er eine gelblich-weisse Masse von erdigem Ansehen, gewöhnlich aber hatte er nach dem Trocknen eine bräunliche, ganz unansehnliche Farbe. Beim Verbrennen liess er stets eine geringe Menge Asche zurück. In möglichst reinem Zustande ist er in Wasser fast ganz unlöslich und wird auch von Alkohol ziemlich schwer gelöst. Die Auflösung hat eine gelbe Farbe und lässt nach dem Verdunsten den Körper als ein gelblich-weisses amorphes Pulver zurück. Die Analysen dieses Körpers gaben den Verfassern, wenn er von verschiedenen Bereitungen herrührte, variirende Resultate, indess scheinen sie doch auszuweisen, dass er aus dem Oroselon durch Aufnahme von Wasser entsteht, welches letztere aber weniger als 1 Atom zu betragen scheint. Dieses folgt auch aus der Analyse des Niederschlages, welchen Säuren in der Alkali-Auflösung des Oroselons hervorbringen. Dieser Niederschlag stimmt mit dem Körper *b* in seinen Eigenschaften überein, zeigte indess beim Verdunsten seiner Alkohol-Auflösung eine undeutlich krystallinische Beschaffenheit.

Der Körper *b* löst sich in frisch gefälltem Zustande in Ammoniak mit gelber Farbe auf. Diese Lösung, die etwas trübe und opalisirend und auch durch Filtriren nicht klar zu erhalten ist, giebt mit essigsaurem Blei einen reichlichen flockigen Niederschlag von schön gelber Farbe, der nicht leicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten, der aber nach den Versuchen der Verfasser im reinen Zustande wahrscheinlich nach der Formel $2\dot{P}b + C_{14} H_5 O_3$ zusammengesetzt ist.

Durch den Einfluss des Alkali's erleidet der Körper *b*, wie angeführt, eine Veränderung, in Folge deren er eine bräunliche Farbe annimmt und weit leichter in Alkohol löslich wird. Dabei ändert sich zugleich seine Zusammensetzung; der Kohlenstoffgehalt wird kleiner, der Wasserstoffgehalt grösser. Diese Veränderung findet *vorzüglich statt*, wenn das Alkali in der Wärme

darauf einwirkt. Der Niederschlag aus der Alkali-Lösung des Oroselons erleidet sie gleichfalls.

Beim Destilliren der von dem Körper *b* abfiltrirten Flüssigkeit geht Valeriansäure über, getrübt durch denselben flockigen Körper, welcher aus der Einwirkung von Schwefelsäure auf Athamantin hervorgeht, dessen Menge hier aber noch geringer ist.

Durch Kochen mit Kalkmilch oder Barytwasser erleidet das Athamantin dieselbe Zersetzung wie durch Kali. Es scheidet sich der Körper *b* ab, von welchem ein kleiner Theil mit schön gelber Farbe sich auflöst, und durch Zusatz von Säure entwickelt die Flüssigkeit einen starken Baldriangeruch. Flüssiges oder gasförmiges Ammoniak hat keine merkliche Einwirkung auf das Athamantin.

Ueber das ätherische Oel von Athamanta Oreoselinum. Die Verfasser vermutheten, dass das ätherische Oel von *A. Oreoselinum* zu der Valeriansäure in irgend einer Beziehung stehe, oder diese vielleicht daraus sich bilden könne, und fanden sich dadurch zu einigen Versuchen mit demselben veranlasst, bei denen indess diese Vermuthung sich nicht bestätigte. Das Oel wurde aus dem frischen Kraut durch Destillation mit Wasser dargestellt. Es hat einen starken aromatischen, etwas wachholderähnlichen Geruch, siedet bei 163° und hat ein spec. Gewicht von 0,843. Es wurde für sich destillirt und das zuerst und das zuletzt übergehende Destillat jedes für sich gesammelt und analysirt. Die Analysen ergaben, dass das erste Destillat sauerstofffrei und nach der Formel C_5 H_4 zusammengesetzt ist. Das letzte Destillat enthielt nach der Analyse 0,71 Proc. Sauerstoff. Das Oel der Athamanta ist hiernach mit dem Terpentinöl gleich zusammengesetzt und enthält blos eine sehr geringe Menge eines, wahrscheinlich erst durch Einwirkung der Luft entstandenen sauerstoffhaltigen Oels.

Salzsaures Gas wird von dem rectificirten und zu Anfang übergegangenen Oel in reichlicher Menge und unter starker Erhitzung absorbirt. Es wurde mit salzsaurem Gas gesättigt, indem es während des Hineinleitens auf —15° abgekühlt erhalten wurde; es nahm dabei eine dunkelbraune Farbe an und setzte eine geringe Menge einer harzartigen Materie, aber nichts Krystallinisches ab. Das erhaltene Product, mit kohlensaurem Natron gewaschen und mit Wasser überdestillirt, bildete eine klare farblose Flüssig-

keit, die nach und nach eine bräunliche Farbe annahm, einen starken terpentinartigen Geruch hatte, bei ungefähr 190° siedete und auf Wasser schwamm. Die von den Verfassern angestellten Analysen ergaben, dass es nach der Formel $C_{20} H_{16} + HCl$, also wie der Terpentincampher, zusammengesetzt ist.

Die Verfasser beabsichtigen, ihre Versuche über das Athamantin noch fortzusetzen, um wo möglich die noch zweifelhaft gebliebenen Puncte zu erledigen.

2) *Ueber das Limon*, von Dr. C. Schmidt aus Kurland. Dieser Stoff ist vor Kurzem von Bernays in den Kernen der Citronen und Apfelsinen aufgefunden und als eine stickstoffhaltige vegetabilische Base bezeichnet worden. Wahrscheinlich ist er in den Samen aller Aurantiaceen enthalten. Aus der Untersuchung des Hrn. Schmidt geht hervor, dass er weder eine Base ist, noch Stickstoff enthält. Man erhält ihn in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers. Die Krystalle gehören dem rhombischen (1 und 1axigen) System an und zeigen als Grundform ein gerades rhombisches Prisma (∞ P. oP) von 125° (approximativ mikroskopisch gemessen), meist jedoch dasselbe in Combination mit einigen horizontalen makrodiagonalen und brachydiagonalen Prismen als Abstumpfungen der von oP und ∞ P gebildeten Ecken und den gleichnamigen Flächenpaaren als Abstumpfungen der scharfen und stumpfen Seitenkanten der Grundform. Pyramiden der Haupt- oder einer Nebenreihe konnten nicht wahrgenommen werden. Diese Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser, Aether und Ammoniak, etwas leichter in Mineralsäuren, viel leichter in Alkohol und Essigsäure, am leichtesten in Kali, aus welcher Lösung sie durch Säuren unverändert wieder gefällt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blutrother Farbe, Wasser fällt sie aus dieser, so wie aus der alkoholischen und essigsauren Lösung unverändert; in der Wärme erfolgt Verkohlung; mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, bleibt kein Baryt in Lösung. Aus Essigsäure krystallisirt diese Substanz leicht; die Krystalle haben die Form der aus Alkohol erhaltenen und sind frei von chemisch gebundener Essigsäure. Die alkoholische Lösung reagirt neutral; — sie giebt weder mit Platinchlorid noch mit Quecksilberchlorid, weder mit Blei- noch mit Silber-, Kali-, Baryt- und anderen Salzen Niederschläge (wobei letztere natürlich in Alkohol gelöst sein müssen, *da sonst die* reine Substanz durch das Wasser

der Salzlösung gefällt wird). Sie kann bis auf 200° ohne Veränderung oder erheblichen Gewichtsverlust erhitzt werden; in höherer Temperatur wird sie gelblich und schmilzt bei 244° zu einem gleich gefärbten, schmelzendem Harz ähnlichen Liquidum, das amorph wieder erstarrt und selbst nach mehreren Tagen keine Spur krystallinischer Structur zeigt, jedoch in Essigsäure durch längeres Erwärmen wieder gelöst, in der Form und mit den Eigenschaften der ursprünglichen ungeschmolzenen Substanz krystallisirt. Die Indifferenz dieses Stoffes gegen Oxydationsmittel ist merkwürdig; concentrirte Salpetersäure löst ihn, namentlich in der Wärme, die Lösung ist schwach gelblich, und selbst nach längerem Erwärmen wird er durch Wasser im unveränderten Zustande aus der Lösung gefällt. Beim Kochen mit einer concentrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali keine Veränderung, eben so wenig durch freie Chromsäure, d. h. Schwefelsäure und chromsaurem Kali, in deren Lösung er selbst nach stundenlangem Kochen unverändert herumschwimmt. Die essigsaure Lösung schmeckt stark bitter, doch scheinen die physiologischen Wirkungen eben nicht bedeutend; 60 Milligramme, in Essigsäure gelöst und früh Morgens nüchtern eingenommen, brachten beim Verfasser keine erhebliche Wirkung hervor; im Harne konnte nichts nachgewiesen werden; eben so erfolglos wurden einem nüchternen Hunde 25 und einem Hänfling (*Fringilla cannabina*) 10 Milligramme beigebracht; 10 Milligramme, in Kali gelöst und einem Frosche in's hintere Lymphherz (in der *regio ischiadica* unter der Haut) injicirt, bewirkten genau dieselben Symptome, die in Folge derselben Operation mit der gleichen Menge reinen Kali's bei einem andern Frosche auftraten.

Die Elementarzusammensetzung ergab vollkommene Identität des aus Citronen- und Apfelsinenkernen bereiteten Stoffes, und zwar im Mittel mehrerer Analysen in 100 Th.:

Kohlenstoff	66,09
Wasserstoff	6,55
Sauerstoff	27,36.

Mit C_{42} als Basis lässt sich die Formel $C_{42}\,H_{25}\,O_{13}$ berechnen, wonach

$$C = 66{,}17$$
$$H = 6{,}55$$
$$O = 27{,}32$$

erhalten werden mussten, d. h. die Formel des bei 100° getrockneten Phloridzins plus 2 Aequival. Sauerstoff; directe Versuche mit Reductionsmitteln, wie schwefliger Säure, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff im Entstehungsmoment und dem elektrischen Strom, ergaben jedoch durch negative Resultate den Beweis, dass dieser Stoff der Phloridzin-Reihe nicht beizuzählen sei, zumal die charakteristische Zersetzung des Salicins durch Chromsäure hier fehlte. Das Mischungsgewicht konnte nicht bestimmt werden, da es unmöglich war, Verbindungen dieser Substanz mit anderen Stoffen zu erhalten, daher der Verfasser, um nicht unnütz in's Gebiet unbegründeter Hypothese zu gerathen, sich vorläufig weiterer Folgerungen aus erwähnten Thatsachen enthält.

3) *Analyse einer thierischen Concretion*, vom Prof. Wöhler. Klaproth *) hat unter dem Namen *Belugen-Stein* eine thierische Concretion analysirt, über deren Ursprung Pallas in seiner Reise folgende Nachrichten mittheilt: „Auf den Fischereien am Caspischen Meere wird in den grösseren Hausen (Acipenser Huso) nicht selten der sogenannte Belugenstein gefunden, der unter den russischen Hausmitteln in grossem, wiewohl unverdientem Ansehen steht. Nach dem Bericht der Fischer findet sich dieser Stein stets in einer von den Höhlen, die bei der Afteröffnung, durch welche der Fisch den Unrath und die Eier auslässt, auf jeder Seite am Gedärm zu sehen sind. Auch in den grösseren Stören kommen diese Steine zuweilen vor. Man findet sie von einer bis zu drei, ja bis zu sieben Unzen Gewicht. Ihre Gestalt ist verschieden, bald oval, bald ziemlich platt und etwas eingebogen. Ihre Farbe ist knochenweiss, in ihrem Bruche zeigen sie lauter glänzende, spathartige Strahlen, welche von der Oberfläche einwärts gehen.“ An einer anderen Stelle heisst es: „Er liegt in demjenigen rothen, drüsenhaften Fleische verborgen, welches auf dem hintern Theile des Rückgrates anliegt und bei den Fischen die Stelle der Nieren vertritt, innerhalb einem besondern Häutchen, welches das Innere des gedachten drüsigen Theiles einnimmt.“ Aus diesen Angaben kann man vermuthen, dass dieser Stein eine Concretion der Harnwege bei diesen Fischen ist.

---

*) Beiträge VI. S. 218.

Klaproth fand darin:

Phosphorsauren Kalk	71,5
Wasser und Eiweiss	26,0
schwefelsauren Kalk	0,5
	98,0.

Mehrere solcher Steine befinden sich im königl. Museum zu Berlin. Ihre sehr krystallinische, ungemengte Beschaffenheit zeigt, dass sie aus einer bestimmt proportionirten Verbindung bestehen; schon aus physiologischem Gesichtspuncte schien es der Mühe werth zu sein, zu untersuchen, welche diese ist, indem das gewöhnliche, im Thierkörper vorkommende phosphorsaure Kalksalz stets unkrystallisirt vorkommt. J. Müller hatte die Güte, das Material dazu zu geben, wahrscheinlich von demselben Exemplare, welches Klaproth untersucht hat.

Unter dem Mikroskope zeigen sich feine Splitter von dieser Concretion vollkommen durchsichtig, farblos und homogen. Beim Erhitzen werden sie undurchsichtig, weiss, unter Verlust von reinem Wasser. Beim Glühen schwärzen sie sich schwach, unter Entwickelung empyreumatischer Producte. Vor dem Löthrohr sind sie schmelzbar, wodurch sich dieses Kalksalz wesentlich von der gewöhnlichen Knochenerde unterscheidet. Von Salzsäure wird diese Concretion ohne alle Gasentwickelung sehr leicht aufgelöst mit Hinterlassung einer organischen Substanz von dem Umfange und der Form des angewandten Stückes, die jedoch äusserst weich und aufgequollen ist und nach dem Trocknen nicht mehr als 0,74 Procent betrug. Fällt man die Lösung mit Ammoniak, so bleibt phosphorsaures Ammoniak aufgelöst, ebenfalls eine wesentliche Verschiedenheit zwischen dieser Substanz und der Knochenerde. Sie enthält weder Talkerde noch ein Alkali.

Beim Glühen an der Luft verlor diese Concretion 27,0 Proc. an Gewicht. Im gepulverten Zustande längere Zeit bis zu 200° erhitzt, verlor sie 19,93 Proc. Wasser. Durch die Analyse wurden darin 31,66 Proc. Kalkerde gefunden. Diese Concretion hat also folgende Zusammensetzung:

		Berechnet nach $\dot{C}a_2 \ddot{\overline{P}} + 5 \dot{H}$.
Phosphorsäure	41,34	41,57
Kalkerde	31,66	32,48
Wasser	26,26	25,95
organische Materie	0,74.	

Sie besteht also aus sogenanntem neutralem phosphorsaurem Kalk mit 5 Atomen Wasser, während die gewöhnliche Knochenerde $= \dot{C}a_8 \overline{P}_3$ oder vielleicht richtiger $= \dot{C}a_2 \dot{H} \ddot{\overline{P}} + 2 \dot{C}a_3 \ddot{\overline{P}}$ ist. $\frac{1}{5}$ des Wassers entweicht erst bei Glühhitze. Das gewöhnliche Kalksalz von dieser Sättigungsstufe ist bekanntlich $= \dot{C}a_2 \ddot{\overline{P}} + 4 \dot{H}$ und enthält nur 21,9 Proc. Wasser. Es wäre die Frage, ob nicht auch die Knochen jener Fische statt der gewöhnlichen Knochenerde dieses Kalksalz enthalten.

VIII.

Vorkommen des Cumarins im Waldmeister (*Asperula odorata*).

Von

C. Ph. Kosmann.

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Série. Mai* 1844.)

Der wohlriechende Waldmeister, aus der Familie der Rubiaceen, durch seinen angenehmen Geruch, welcher besonders nach dem Trocknen der Pflanze sehr stark wird, ausgezeichnet, wird noch oft gewissen schweisstreibenden Theesorten beigemengt und ertheilt ihnen einen sehr angenehmen Geruch. Unter anderen Eigenschaften hat er einen bittern Geschmack, welcher ihm seine tonischen Eigenschaften giebt. Die Identität seines Geruches mit dem der Tonkabohne veranlasste mich, den riechenden Stoff darin aufzusuchen.

Erster Versuch. 120 Grm. acht Monate lang getrockneten und fein geschnittenen Waldmeister macerirte ich drei Tage

mit 500 Grm. Alkohol bei 34° C. und presste die Tinctur hierauf aus; der von Neuem zwei Tage lang mit 250 Grm. Alkohol macerirte Rückstand lieferte durch Auspressen eine Tinctur, welche der ersten zugesetzt wurde; das filtrirte Gemenge dampfte ich, um den Alkohol zu sammeln, im Wasserbade in einer Retorte ein; den sirupartigen Rückstand behandelte ich so lange mit kochendem Aether, bis er dem Extract *A* allen Geruch entzogen hatte. Die ätherische Flüssigkeit wurde abgedampft, der angenehm riechende Rückstand wurde mit Wasser gekocht und alsdann filtrirt; die abgedampfte wässrige Flüssigkeit hinterliess eine warzenförmige Masse, welche angenehm, der Tonkabohne vollkommen ähnlich roch und einen pikanten Geschmack besass. Das auf dem Filter zurückgebliebene grüne Harz zeigte nach vierzehn Tagen glimmerartig glänzende Krystalle, welche den Geruch der Tonkabohne und einen pikanten Geschmack hatten und welche ich von dem Chlorophyll, in dem sie eingeschlossen waren, nicht zu trennen vermochte.

Das alkoholische Extract *A*, von welchem ich mittelst Aether den wohlriechenden Stoff getrennt hatte, ist in Wasser und Alkohol löslich und sehr bitter; seine wässrige Lösung färbt das schwefelsaure Eisenoxyd grün, fällt eine Eiweisslösung, trübt eine Gallertlösung, was das Vorhandensein derjenigen Art Gerbsäure anzeigt, welche die Eisensalze grün färbt.

Zweiter Versuch. 175 Grm. Waldmeister von derselben Ernte wurden klein geschnitten drei Wochen lang mit 400 Grm. wässrigem Aether macerirt; die ausgepresste und filtrirte grüne Flüssigkeit wurde im Wasserbade und des Aethers wegen in einer Retorte abgedampft; der sirupartige grüne Rückstand wurde bei 34° wieder mit etwas Alkohol behandelt; es blieb eine grosse Menge Chlorophyll zurück und der Alkohol bemächtigte sich fast des ganzen wohlriechenden Stoffes; diese alkoholische Flüssigkeit wurde bis zur Sirupsdicke eingedampft. Als ich den Rückstand acht bis zehn Mal mit Wasser kochte, entzog ihm dasselbe einen wohlriechenden Stoff, welcher sich beim langsamen Abdampfen als krystallinische, von Extractivstoff umgebene Warzen absetzte. Diese Warzen haben genau den Geruch des Cumarins und seinen pikanten Geschmack. Der grüne, durch Wasser nicht angegriffene Rückstand setzte auch weisse Krystalle ab, welche sich an der Oberfläche absonderten und genau den Geruch

und pikanten scharfen Geschmack der Tonkabohne oder des Cumarins hatten. Ich unterwarf diese wohlriechende, grüne, Zeichen von Krystallisation gebende Masse der Sublimation; es entwichen zuerst Wasserdämpfe, alsdann folgten weisse Dämpfe, welche sich zu Tropfen condensirten, die zu krystallinischen, aus langgezogenen, durch einander geflochtenen, prismatischen Nadeln zusammengesetzten Bündeln gestanden. Der Geruch nach Cumarin war bei denselben mit einem empyreumatischen Geruche gemengt und der Geschmack pikant und scharf. Die Krystalle schmolzen bei 40° C. zu Tropfen, welche beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse gestanden. Auf einem Filter gesammelt, trennte sich dieses Stearopten theilweise von dem empyreumatischen Oele, mit welchem es verunreinigt war, und der Geruch der Tonkabohne wurde alsdann deutlicher. Ich sammelte es und erhitzte es nochmals; es sublimirte von Neuem wieder zu solchen Krystallen wie anfangs.

Diesen Untersuchungen zufolge glaube ich schliessen zu können, dass der Waldmeister seinen angenehmen und dem der Tonkabohne so vollkommen ähnlichen Geruch dem Stearopten dieser Bohne, dem sogenannten Cumarin, verdankt. Es ist überdiess bekannt, dass derselbe Stoff gleichfalls in dem *Melilotus officinalis* gefunden worden ist.

Da man auf den ersten Anblick den Geruch dieser Pflanze der Gegenwart eines flüchtigen Oeles zuschreiben könnte, so stellte ich einen Versuch an, welcher diese Ansicht vollkommen widerlegt.

Ich destillirte 500 Grm. getrockneten Waldmeister mit einem Kilogramm schwefelsaurem Natron und hinreichendem Wasser (das Salz wurde in der Absicht zugesetzt, die Temperatur des kochenden Wassers zu erhöhen, damit das flüchtige Oel, wenn welches vorhanden wäre, leichter überginge); das erhaltene destillirte Wasser zeigte keine Spur eines flüchtigen Oeles, sein Geruch war krautartig, nur nach einigen Tagen entwickelte sich ein leichter Geruch nach der Tonkabohne. Der Waldmeister enthält demnach ausser dem Cumarin noch einen bittern, in Alkohol und Wasser löslichen Extractivstoff, Gerbsäure, welche die Eisensalze grün färbt, und Chlorophyll.

IX.

Physiologische Untersuchungen über die nährenden Substanzen.

Von

C. Bernard (aus Villefranche) und *Barreswill.*

Vergleichende Versuche über den Zucker, das Eiweiss und die Gallerte.

In einer vergangenen December veröffentlichten Arbeit hat einer von uns ein einfaches und leicht auszuführendes Verfahren angezeigt, um zu erkennen, ob eine Substanz nährend ist oder nicht.

Dieses Verfahren besteht darin, dass man die Substanz, welche man untersuchen will, im Magensaft auflösen lässt und die Lösung in die *Vena jugularis* eines Thieres injicirt*).

Bei diesem Experimente hat man zum Zweck, mit Hülfe des Magensafts künstlichen Chylus aus den bekannten und gegebenen Substanzen zu erzeugen, welchen man direct in das Blut einführt und deren verschiedene Umänderungen man verfolgen kann.

Wenn die diesem Versuch unterworfene Substanz assimilirbar ist, so verschwindet sie völlig im Blute und man entdeckt davon keine Spur in den Excretionen; diess ist der Fall mit dem Zucker und dem Eiweiss, welche sich gänzlich assimiliren, wenn man sie mit Magensaft injicirt, während dieselben Stoffe sich unverändert im Urine wiederfinden, wenn man sie verhältnissmässig in derselben Dosis injicirt, aber nur in gewöhnlichem Wasser gelöst.

Wenn im Gegentheil die diesem Verfahren unterworfenen Substanzen nicht assimilirbar sind, so verschwinden sie niemals im Blute; und mögen sie in was immer für einem Verhältniss im Magensafte, oder wohl auch in einem andern Vehikel gelöst worden sein, so finden sie sich immer unverändert in den Excretionen; diess ist der Fall mit dem Cyaneisenkalium z. B., welches immer durch die Urinwege ausgeschieden wird.

---

*) Wir haben die Lösungen der Substanzen immer mit dem Magensafte eines Hundes bereitet; die Injectionen können ohne Unterschied bei Hunden und Kaninchen gemacht werden.

Die aus dieser künstlichen Verdauung erhaltenen Resultate sind mit dem übereinkommend, was in der natürlichen Verdauung vor sich geht. Indem wir so Zucker, Eiweiss in den Magen eines nüchternen Hundes brachten, konnten wir niemals diese Substanzen im Urine wiederfinden, während das Cyaneisenkalium sich völlig darin vorfand.

Kurz, für uns ist Kennzeichen einer nährenden Substanz das Verschwinden derselben im Blute, wenn man sie, nach vorausgegangener Auflösung in Magensaft, injicirt.

Mit Hülfe dieser neuen, immer vergleichsweise angestellten Untersuchungsweise haben wir das Studium der verschiedenen als Nahrungsmittel angegebenen Substanzen unternommen.

Resultate einer ersten Reihe von Versuchen, welche vergleichsweise mit dem Zucker, dem Eiweiss und der Gallerte angestellt worden sind.

1) Bei drei nüchternen und gesunden Hunden haben wir durch die *Vena jugularis* eingespritzt: bei dem ersten eine wässrige Lösung von 5 Decigrammen Rohrzucker; bei dem zweiten eine wässrige Lösung von 5 Decigrammen Eiweiss; bei dem dritten eine wässrige Lösung von 5 Decigrammen Hausenblase*).

In Folge der Injectionen zeigte sich kein Zufall.

Nachdem die Thiere drei Stunden darauf untersucht wurden, prüften wir ihren Urin.

In dem Urine des ersten Hundes fanden wir den Zucker, welcher keine Veränderung erlitten und seine Eigenthümlichkeiten als Rohrzucker beibehalten hatte.

Der Urin des zweiten Hundes enthielt Eiweiss; und im Urine des dritten Hundes war, wie uns die Reactionen auf die sichtbarste Weise bewiesen, die Gegenwart von Gallerte sichtbar.

Also wurden Zucker, Eiweiss und Gallerte, ohne Magensaft injicirt, unversehrt in dem Urine wiedergefunden.

---

*) Um constante Resultate zu erhalten, haben wir Hausenblase angewandt, welche immer ohne Nachtheil in das Blut eingespritzt werden kann, während selbst sehr schöne Gallerte, wie sie im Handel vorkommt, oft Zufälle hervorruft, welche das Experiment compliciren.

2) Wir nahmen eine eben so grosse Quantität von denselben Substanzen, liessen eine jede für sich in 15 Grammen frisch dem Magen eines Hundes entnommenen Magensaftes auflösen und 6 bis 8 Stunden in warmem Wasser bei einer Temperatur von + 38 — 40° digeriren.

Bei drei nüchternen und gesunden Hunden injicirten wir in die *Vena jugularis:* bei dem ersten die Zuckerlösung, bei dem zweiten die Eiweisslösung und bei dem dritten die Lösung von Gallerte.

Kein Zufall folgte auf diese Injectionen, welche eben so wie im vorigen Falle mit Vorsicht und langsam angestellt wurden.

Nach drei Stunden wurde der Urin aus der Blase genommen und mit Sorgfalt und zu wiederholten Malen untersucht.

Wir konnten weder den Zucker, noch das Eiweiss in dem Urine der beiden Thiere, welchen man diese Substanzen eingespritzt hatte, entdecken, während die Gegenwart der Gallerte in dem Urine des dritten Hundes unzweifelhaft war.

Demnach also waren der Zucker und das Eiweiss, nach vorausgegangener Auflösung im Magensafte und Injection in die Venen, in dem Blute verschwunden und waren assimilirt worden, indess die Gallerte bei derselben Behandlung nicht assimilirt und, wie früher, durch die Urinwege ausgeschieden worden war.

Zweite Reihe von Versuchen, in welchen der Zucker, das Eiweiss und die Gallerte der natürlichen Verdauung unterworfen wurden.

Wir ernährten drei Hunde; den einen ausschliesslich mit Zucker, den anderen mit Eiweiss, den dritten mit Gallerte.

Während dieser Ernährung wurde vergleichsweise der Urin der drei Hunde untersucht; der Zucker und das Eiweiss konnten nicht in dem Urin wiedergefunden werden, während man hingegen darin Gallerte fand.

Um diesen letzten Versuchen mehr Sicherheit zu geben, haben wir sie an uns selbst wiederholt. Wir nahmen nüchtern und abwechselnd Zucker, Eiweiss und Gallerte. Unter keinem Falle konnten wir in unserem Urine die Gegenwart von Zucker und Eiweiss nachweisen, während wir die Gallerte darin vorfanden.

Kurz, wenn man im Magensafte gelöste Gallerte direct in's Blut einspritzt, so findet man sie regelmässig in den Excretionen wieder; Zucker und Eiweiss hingegen verschwinden unter denselben Verhältnissen in der Oekonomie.

Anm. In der Fortsetzung dieser Abhandlung werden wir angeben, welches die letzten Producte des Zuckers und des Eiweisses bei der Verdauung sind.

X.

Zusammensetzung des Nilschlammes.

Von

Lassaigne.

(Aus dem *Journ. de Pharm. et de Chim. Juin* 1844.)

Kieselerde (Kieselsäure)	42,50
Thonerde (Aluminiumoxyd)	24,25
Eisenoxyd	13,65
kohlensaurer Kalk	3,85
kohlensaure Talkerde	1,20
Talkerde	1,05
Ulminsäure und stickstoffhaltige organische Substanz	2,80
Wasser	10,70
	100,00.

Diese neue Analyse, welche die Zusammensetzung des Nilschlammes besser kennen lehrt, als sie die von Regnault im Jahre 1812 veröffentlichten Resultate aufgestellt haben, beweist, dass dieses angeschwemmte, so fruchtbare Land eine wirkliche kieselsaure Thonerde ist, welche nahe aus 2 Atomen Kieselerde und 1 Atom Thonerde ($Al\,\dot{S}i_2$) besteht. Der Wassergehalt, welcher sich in diesem, bei + 100° getrockneten Schlamme findet, würde theils zum Silicate, theils zum Eisenoxyde gehören. Die ziemlich merkwürdige Anwesenheit von Ulminsäure und einer organischen stickstoffhaltigen Substanz in diesem Schlamme würde

besser seine Vortheile als Dünger erklären, als der Kohlenstoff, welchen Regnault im Jahre 1812 annahm.

Es ist jedenfalls wahrscheinlich, dass die gute Wirkung des Nilschlammes, welcher an der Oberfläche des Landes von Mittel- und Unter-Aegypten vom Wasser befreit ist, auf alle Fälle darin besteht, dass er den Zustand des sandigen Bodens verbessert und darauf eine Art Dünger, welchen er von Natur enthält, ablagert.

XI.

Ueber die Gegenwart des phosphorsauren Kalkes in den Weinen.

Von

Colin.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. Mai* 1844.)

Belin und ich wurden im Jahre 1841 vom Tribunal zu Versailles beauftragt, einen verdächtigen Wein zu untersuchen, welchen wir mit einem Weine der südlichen Bourgogne von bestimmter Abstammung verglichen hatten, und führten damals in unserem Gutachten den phosphorsauren Kalk als einen Bestandtheil der natürlichen Weine an. Diese Beobachtung befremdete uns um so weniger, als einer von uns in seinen Arbeiten über die Gährung den phosphorsauren Kalk in der Hefe gefunden hatte; dieses Salz begleitet also die Hefe. So eben ist uns eine neue Untersuchung anvertraut worden; zum Vergleich haben wir südliche Weine genommen, und auch hier haben wir den phosphorsauren Kalk gefunden. Diess steht folglich Jacob entgegen, welcher unlängst die Weine von Tonnerre zahlreichen Analysen unterworfen hat und dieses phosphorsaure Salz als eine charakteristische Eigenthümlichkeit der Weine dieses Bodens zu bezeichnen scheint.

XII.

Ueber die Einwirkung der Borsäure auf den Alkohol und den Holzgeist.

Von

Ebelmen.

(*Compt. rend. T. XVIII. p.* 1202.)

Bei der Prüfung der von Gmelin angewandten Methode, um die Borsäure in den Silicaten zu bestimmen, fand ich, dass der Alkohol, über Borsäure abdestillirt, bei gleichen Mengen eine viel grössere Proportion dieser Substauz fortführte als reines Wasser. Diese Thatsache, die unerklärlich sein würde, wenn die Säure nur durch die Tension der Dämpfe der beiden kochenden Flüssigkeiten fortgerissen würde, veranlasste mich, zu untersuchen, ob sich bei der Destillation von Alkohol mit Borsäure nicht eine Verbindung beider Körper bilde. Ich fand, dass auf diese Weise ein wirklicher Boräther entstehen könne.

Mischt man gleiche Theile geschmolzene, fein gepulverte Borsäure mit absolutem Alkohol, so entwickelt sich bald eine beträchtliche Wärme. Steigert man diese über den Siedepunct des Alkohols, so geht nicht alle Flüssigkeit über. Unterbricht man die Destillation bei 110° und mischt der erkalteten Flüssigkeit wasserfreien Aether hinzu, scheidet die ätherische Lösung ab und erhitzt sie nach und nach bis auf 200°, so bleibt eine klebrige Masse zurück, die bei dieser Temperatur an der Luft starke weisse Dämpfe ausstösst und beim Erkalten erstarrt.

Diese Verbindung, der Boräther, ist in ihren physikalischen Eigenschaften der Borsäure und den borsauren Salzen sehr ähnlich, welche bekanntlich durch Schmelzen glasig werden. Der Aether ist ein durchsichtiges, bei gewöhnlicher Temperatur schon etwas weiches Glas, das man bei 40 — 50° in sehr feine Fäden ziehen kann; von schwachem Geruch, brennendem Geschmack. Auf die Haut gebracht, bringt er ein Brennen hervor und verwandelt sich in ein weisses Pulver von Borsäure. Auch an der Luft wird er auf der Oberfläche weiss.

Bei 300° zersetzt er sich und liefert ein Gas mit allen Eigenschaften des ölbildenden; es brennt durch nicht zersetzten, fort-

gerissenen Aether grün; durch Zusatz von etwas Wasser wird diess verhindert. Mittelst dieser Zersetzung kann man sich leicht ölbildendes Gas verschaffen. Man erhitzt in einem Kolben ein Gemenge von 3 Th. geschmolzener Borsäure mit 1 Th. absolutem Alkohol. Die Entwickelung ist reichlich und regelmässig, ohne dass Schwärzung der Masse eintritt. Die einfach gewässerte Borsäure, die dabei entsteht, verliert ihr Wasser erst bei höherer Temperatur.

Mit lauwarmem Wasser geschüttelt, zerlegt sich der Boräther, unter Entwickelung beträchtlicher Wärme, in Borsäure und Alkohol. Er löst sich in jeder Proportion in Aether und Alkohol. Destillirt man eine alkoholische Lösung des Boräthers, so reisst der Alkohol davon mit fort, brennt mit grüner Flamme und wird durch Zusatz von Wasser getrübt. Die Analyse des Aethers nähert sich sehr der Formel $2 (B_2 O_3) + C_4 H_{10} O$. Diese Zusammensetzung gestattet, das wahre Aequivalent der Borsäure festzustellen, indem sie zeigt, dass der Borax $2 (B_2 O_3)$ NaO ein neutrales Salz ist.

Die Einwirkung der Borsäure auf den Holzgeist ist eine ganz ähnliche; ich habe das Product jedoch noch nicht isolirt und untersucht. Eben so bin ich noch beschäftigt, die Aetherborsäure und Methylenborsäure zu studiren.

Literatur.

Schlemm, Theod. Frid. Guil., de hepate ac bile Crustaceorum et Molluscorum quorundam. Dissertatio inaugur. physiologico-chemica. Acced. II tab. aeneae. 4. (39 *S.*) *Berolini* (*Schroeder*). Geh. ⅜ Thlr.

Repertorium der Physik. Eine Zusammenstellung der neueren Fortschritte dieser Wissenschaft. Unter Mitwirkung der Herren Broch, Lejeune-Dirichlet, Minding, Mahlmann, Moser, Radicke, Ries, Röber, Strehlke herausgeg. von H. W. Dove. V. Bd.: Mechanik. Allgemeine Gesetze der Wellenbewegung. Literatur des Magnetismus u. der Elektricität. Ueber das Auge. gr. 8. (VI und 414 S. nebst 1 Kupfertafel in ½ Fol.) Berlin, Veit u. Co. 2⅙ Thlr.

XIII.
Ueber die elektro-chemische Ueberziehung der Metalle mit Oxyden.

Von

Becquerel.

(*Journal de Pharmacie et de Chimie, Mai* 1844.)

(Auszug.)

Die Anwendung der Ueberziehung der oxydabeln Metalle mit edlen Metallen auf elektro-chemischem Wege, um die erstern vor der Oxydation zu schützen, ist eine neue Kunst, welche der Industrie schon ausgezeichnete Dienste geleistet hat; in seiner neuen Arbeit lehrt Becquerel ein Verfahren, über die leicht oxydirbaren Metalle einen Beleg von einem unveränderlichen Metalloxyde in Anwendung zu bringen, welcher nach Art eines Firnisses die atmosphärischen Einflüsse unschädlich macht. Im Allgemeinen besteht das Verfahren darin, dass er das Oxyd in einem Alkali auflöst, so dass es in der Verbindung die elektro-negative Stelle einnimmt, darauf die Verbindung mittelst eines schwachen elektrischen Stroms zerlegt, so dass das schützende Metall an den positiven Pol geführt und an dem Theile des Metalles, welches die Rolle der Elektrode spielt, abgelagert wird. Die in Kali löslichen Oxyde, wie Blei-, Zink-, Zinnoxyd, werden in diesem Alkali gelöst; Ammoniak wendet man nur für Eisenoxydul, Zink-, Cadmium-, Nickeloxyd an. Becquerel's Arbeit erstreckt sich bis jetzt nur erst auf die Abscheidung von Eisen- und Bleioxyd.

Um die Lösung zu erhalten, woraus das Bleioxyd niedergeschlagen werden soll, lässt man in einer Schale 200 Grm. kaustisches Kali in 2 Litern destillirten Wassers auflösen, fügt 150 Grm. gepulverte Bleiglätte zu, lässt eine halbe Stunde lang kochen und dann absetzen. Diese Lösung bringt man, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt, in einen Cylinder von verglühtem Porcellan. Der Cylinder wird in einen Becher mit Wasser getaucht, welches mit einem Zwanzigstel Salpetersäure angesäuert ist. Für den constanten Strom bedient man sich eines gewöhnlichen volta'schen Elements. Der negative Pol besteht

in einer Platinplatte, welche in das angesäuerte Wasser taucht; der positive Pol wird durch das Stück gebildet, welches man mit Oxyd bedecken will. Der Wasserstoff scheidet sich am negativen Pole an dem Platin aus, der Sauerstoff geht an den positiven Pol; hier trifft er das Bleioxyd, welches der Strom aus seiner Verbindung mit Kali abgeschieden hat und welches selbst an den positiven Pol geht; die beiden Substanzen verbinden sich und daraus entsteht die Bildung von Bleihyperoxyd, welches sich auf der Oberfläche des Metalles ablagert. Wenn dieses Metall Eisen ist, so lässt dieses der Sauerstoff in seinem metallischen Zustande und verbindet sich vorzugsweise mit dem Bleioxyd. Nach Verlauf von einigen Minuten ist die Ablagerung von Hyperoxyd hinreichend; es hängt mit grosser Festigkeit an und verträgt vollkommen die Politur mit Eisenroth; es hat eine lebhaft glänzende, bleischwarze Farbe. Das Kupfer bedeckt sich unter demselben Verhältnisse mit einer weniger fest anhängenden Lage; auf dem Silber ist die Festigkeit bedeutend und erträgt die Politur mit Blutstein. Die Farbe ist Gagatschwarz.

Die Operation kann so lange fortgesetzt werden, als sich Wasserstoff am Platin noch ausscheidet. Wenn die Ausscheidung aufhört oder schwach wird, so hilft man dadurch nach, dass man die Platinplatte reinigt, was leicht geschieht, wenn man dieselbe einige Augenblicke in concentrirte Salpetersäure taucht. Es kommt auch vor, dass die Operation still steht, weil der Elektromotor nicht mehr mit hinlänglicher Regelmässigkeit und Kraft wirkt, oder weil durch Endosmose das Bleioxyd in die Platinzelle gelangt ist. Die Operation geht nur gut von Statten, wenn das Kali mit Bleioxyd gesättigt ist; widrigenfalls lösen sich die abgelagerten Schichten von Bleioxyd im Alkali, wenn der Strom aufhört zu circuliren oder anfängt langsamer zu gehn. Es ist also nothwendig, von Zeit zu Zeit die Bleilösung mit neuer Bleiglätte aufkochen zu lassen. Ausserdem, wenn die Flüssigkeit längere Zeit gedient hat und kohlensaures Kali enthält, muss man sie mit kaustischem Kalk aufkochen und den gebildeten kohlensauren Kalk sich absetzen lassen. Die Bleilösung muss 24 bis 25° am Aräometer nach Beaumé halten; die Abscheidung des Bleihyperoxyds geschieht besser, wenn die Temperatur nicht 12 bis 15° überschreitet.

Um eine Ablagerung von Eisenoxyd zu erlangen, wendet man dasselbe Verfahren an, indem man sich der ammoniakalischen Lösung des Eisenoxyduls bedient. Man bringt in eine mit eingeschliffenem Stöpsel verschliessbare Flasche möglichst concentrirtes Ammoniak und schüttet darein luftfreies schwefelsaures Eisenoxydul bis zur Bildung eines Niederschlags; dann verschliesst man, lässt absetzen und man hat eine möglichst klare Lösung von Eisen, welche man lange Zeit erhalten kann. Diese Lösung bringt man in den Cylinder von verglühtem Porcellan und diesen Cylinder in das Gefäss mit angesäuertem Wasser und Platin; das Stück Eisen oder Stahl, welches man bedecken will, wird in die ammoniakalische Flüssigkeit eingetaucht, worauf man den Trog schliesst, um die Oxydation der Flüssigkeit an der atmosphärischen Luft zu verhüten.

Der Sauerstoff, welcher sich an den positiven Pol begiebt, verwandelt das Eisen in Eisenoxyd und dieses setzt sich an das metallische Eisen ab, indem es dasselbe in einigen Minuten mit einer anhängenden Schicht von braunrother Farbe bedeckt, welche beim Reiben mit Leder Englischroth-Politur annimmt. Wenn die Oberfläche zweckmässig zubereitet worden ist, so kann der Beleg mit dem Polirstahl polirt werden; die braunrothe Farbe des Belegs ist immer dieselbe, wenn die Platte kurze Zeit untergetaucht blieb; aber bei längerer Dauer fehlen jene merkwürdigen Erscheinungen, welche mit den verschiedenen Färbungen Aehnlichkeit haben, welche das mehr oder weniger geglühte Eisenoxyd annimmt. Man weiss, dass das schwefelsaure Eisenoxydul beim Glühen eine schön rothe Farbe giebt, welche dunkler wird, wenn man schwefelsaures Eisenoxyd nimmt, und welche braunschwärzlich ist, wenn sie mit saurem salpetersaurem Eisenoxyd erzeugt wurde, während man mit salpetersaurem Eisenoxydul bei einem mässigen Glühen eine violette Farbe erhält, welche die Maler violettes Eisenroth (*violet de mars*) nennen; wenn man das Feuer zu lange unterhält, hat man die gewöhnliche rothe Farbe des Oxyds; dieser Farbenwechsel hat seinen Grund in der Anordnung der Molecüle. Man erhält dieselben Farben bei Anwendung des Eisenoxyds, wenn man mit einem constanten Strom mittelst eines einzigen Elements und mit nur wenig angesäuertem Wasser operirt. Anfangs hat der Beleg eine rothe Farbe, allmählig wird diese Färbung dunkler und nach mehreren Stunden

wird sie violett; mit 2 oder 3 Plattenpaaren wird die Farbe ganz schwarz und der Beleg hat wenig Festigkeit. Die rothen Ablagerungen sind an der Luft unveränderlich, die sehr dunkeln ziehen allmählig Wasser an und verwandeln sich in Eisenoxydhydrat, welches keinen Halt mehr hat.

In der Ablagerung von Blei- und Eisenoxyd auf die Metalle kann man nicht allein die Farben verändern, sondern es ist auch möglich, eine Verschiedenheit und einen Reichthum von Farbentönen zu erhalten, wie man sie nur in der Natur antrifft. Becquerel ist es gelungen, so mannigfaltige, reiche und glänzende Farben zu erhalten, wie sie uns die Flügel der Koleopteren tropischer Gegenden zeigen. Die Stücke, welche diese Färbungen erhalten, nehmen einen um so ausgezeichnetern Glanz an, je mehr sie mit Leder und Englischroth gerieben worden sind; diess ist ein Beweis dafür, dass die sehr dünnen Schichten, welche sie hervorbringen, eine sehr grosse Festigkeit besitzen. Die Politur, welche die Oberfläche noch glänzender macht, bewirkt die Reflexion von einer grösseren Menge Licht und muss daher den Farbenglanz erhöhen. Diese Farben können indess nicht auf alle Metalle übertragen werden; wie die Oberfläche des Metalles ist, so der abgelagerte Beleg, so lange der Beleg sehr dünn ist; aber wenn die Ablagerung vor sich geht, wenn das Metall als positive Elektrode dient, nämlich wenn der Sauerstoff, welcher an die Oberfläche gelangt, dieselbe zu oxydiren und zu trüben strebt, kann man die schönen Farbenerscheinungen nur auf nicht oxydirbaren Metallen erhalten, wie Gold oder vergoldetem Kupfer, deren Oberfläche eine schöne Politur hat. Das Gold ist daher das Metall, worauf man diesen Farbenreichthum abscheidet; diese Erscheinungen sind nur mit einer Bleioxydlösung in Kali erhalten worden. Man braucht nur ein oder zwei Plattenpaare und aufmerksame Beobachtung bei der Operation, denn sie dauert nur einige Secunden. Man erhält die Farben: hellroth, feuerroth, dunkelroth, violett, blau und endlich dunkle Farben. Man muss den Apparat so stellen, dass die Goldplatte mit der negativen Elektrode, eben so mit dem Diaphragma parallel steht, damit alle Puncte der Platte unter demselben elektro-chemischen Einflusse stehen.

Die Färbung, welche man durch Ablagerung von auf einander folgenden Schichten von Bleioxyd auf die metallischen Ober-

flächen erhalten hat, entsteht durch die dünnen Schichten, welche den Metallglanz, worauf sie abgelagert sind, mit Farben durchscheinen lassen, deren Gattung und Glanz von der Dicke der abgelagerten Schichten, der Farbe des Körpers abhängt und welche unsern Augen oft das herrliche Phänomen der Farbenringe zeigen.

Nobili ist der erste, welcher uns die Entstehung der Farbenringe auf Metallplatten mittelst einer Ablagerung durch volta'sche Elektricität kennen gelehrt hat, ein ähnliches Phänomen, wie es früher von Priestley durch aufeinanderfolgende Entladungen elektrischer Batterien erhalten worden ist. Dieser englische Physiker hatte beobachtet, dass, wenn man bei mehrmaliger Wiederholung diese Entladungen einer Metallspitze auf eine Metallplatte leitete, daraus auf dieser letztern mehrere Reihen gefärbter Ringe entständen, welche immer in derselben Ordnung folgten, wie auch die Richtung der Entladung war, es mochte nämlich die positive Elektricität von der Metallspitze oder der Platte ausgehen. Daraus musste man den Schluss ziehen, dass die Färbung von einer Ursache abhänge, welche gleichmässig von beiden Seiten wirke. Nachdem man anfangs die Erfahrung über das Kupfer und den Stahl gemacht hatte, Metalle, welche sich beim Erkalten färben, nachdem sie der Einwirkung einer eben so starken Hitze ausgesetzt worden sind, wie sie sich während der Entladung entwickelt, musste man glauben, dass jene die Ursache der Entstehung der Farbenringe sei. Aber da man dieselben in der Folge eben so auf Platin und Gold erhielt, war man genöthigt, die Uebertragung einer eignen Materie von der Spitze aus anzunehmen, welche, indem sie sich in um so dünneren Schichten auf die Platte ablagert, je mehr dieselben von dem Mittelpuncte entfernt sind, den Farbenringen ihren Ursprung giebt, eine Vermuthung, welche durch die Erfahrungen von Fusinieri über die Uebertragung der Materie auf die Metalle durch Wirkung elektrischer Entladung, wie auch deren Richtung sei, zur Gewissheit wurde.

Folgendes sind einige der Hauptresultate, zu denen Priestley und Nobili gelangten:

Wenn eine Metallplatte der Einwirkung mehrerer Entladungen einer elektrischen Batterie unterworfen wird, mittelst einer Metallspitze, so verändert sich die Farbe der Platte in einer beträcht-

lichen Entfernung um den Centralpunct, und der ganze Raum ist mit einer bestimmten Zahl concentrischer Ringe bedeckt, deren jeder die schönen Farben des Spectrums zeigt. Je mehr die Spitze der Platte genähert wird, um so mehr Farben sieht man entstehen und um so gedrängter sind die Ringe; wenn die Entfernung ungemein klein ist, erscheinen die Farben bei der ersten Entladung; aber dann sind sie verworren.

Die Zahl der Ringe vermehrt sich nach der Feinheit der Spitze; je abgestumpfter diese ist, desto breiter sind die Ringe, aber desto weniger zahlreich sind sie auch. Auf einer Stahlplatte zeigen sich für eine gegebene Entfernung die Farben nicht unmittelbar um den Centralpunct; man beobachtet anfangs einen dunkelrothen Kreis, darauf, nach vier oder fünf Entladungen bei schiefer Betrachtung der Oberfläche, nimmt man einen runden, leicht schattigen schwachrothen Fleck wahr, welcher sich allmählig mit allerlei Farbenringen erfüllt und dessen Ränder bräunlich werden, wenn man die Entladungen über den ersten Kreis fortsetzt, welcher sich anfangs wie ein leichter Schatten abzeichnet und die erste Nüance der blassern Farben ist, welche sich um das Braunroth entwickeln, woraus die innere Oberfläche besteht. Die ausgesprochensten Färbungen zeigen sich anfangs um den Centralfleck und weichen zurück in dem Maasse, als man die Entladungen vermehrt, um neuen Farben Platz zu machen. Nach dreissig oder vierzig Entladungen hat man drei sehr deutliche Ringe; fährt man fort, so werden die Farbenkreise weniger schön und ausgeprägt, da das Roth vorherrscht und die anderen Farben mehr oder weniger verdunkelt.

Die abgelagerten Ringe sind so beständig, dass eine Feder, selbst die Fingerspitze, sie durchaus nicht verändern; doch mit dem Nagel kann man sie zerstören. Die innern Ringe widerstehen am meisten; indess, wie man sieht, können sie ein nur wenig starkes Reiben nicht aushalten.

Wenn die Entladungen sehr kräftig sind und man mit Stahl operirt, so wird die Oberfläche zerfressen, und daraus entstehen Erosionen, welche der Zartheit der hervorgebrachten Erscheinungen schaden. Diese Erosionen finden auf Silber, Zinn und polirter Bronze nicht statt. Die Farbenringe, so wie die eben beschriebenen Erscheinungen, welche sie begleiten, zeigen sich

auf Gold, Silber, Kupfer, Bronze, Eisen, Blei und Zinn, und jedes Mal, welches auch die Richtung der Entladung sein mag.

Um die Farbenringe mittelst der volta'schen Elektricität zu erhalten, muss man, wie Nobili zuerst that, den Strom concentriren, welcher von einem der Pole der Säule in den Platindraht, dessen Spitze allein in die zu zersetzende Flüssigkeit taucht, gelangt, während der andere Pol mit einer Metallplatte in Verbindung steht, welche sich in derselben Flüssigkeit befindet. Diese Platte steht perpendiculär mit der Richtung des Drahtes und 1 Millimeter von der Spitze entfernt. Die hervorgebrachten Erscheinungen hängen von der Natur der Metallplatte, von ihrem positiven oder negativen Zustande und von der Natur der Lösung ab; man erhält sie leicht in wenig Secunden mit einem Apparate von gewöhnlicher Form.

Nobili hat aus seinen Versuchen folgende Schlüsse gezogen:

1) Es existirt ein Unterschied zwischen der Wirkungsweise der zwei Pole, in Bezug auf das Vermögen, sich mit Stoffen zu bedecken; der positive Pol übertrifft indess darin um vieles den negativen, zumal in Rücksicht auf organische Körper.
2) Im Allgemeinen wird die Wirkung des negativen Pols verstärkt, wenn man mit einem stärkern Strome operirt, oder auch wohl, indem man den Metallsalzen ein Salz mit alkalischer Basis zufügt.

Derselbe Physiker hatte gemeint, dass die Farbenerscheinungen, welche er erhalten hatte, möglicherweise wohl durch die Ablagerung dünner Schichten erklärt werden könnten; aber über die Natur dieser Ablagerung hatte er sich keine Rechenschaft gegeben. So fügt er z. B., indem er erzählt, was mit einer Mischung der beiden essigsauren Salze des Kupfers und des Bleies vorgehe, hinzu:

„Wenn aber die Regenbogenfarben, wie diess sein könnte, aus einer der elektro-negativen Substanzen der Lösung, welche sich in dünnen Schichten auf der Oberfläche dieser beiden Metalle ablagern, entstehen, warum geschieht diess nicht eben so mit andern Metallen? Diess ist vielleicht eine Frage, welche nic unwerth ist, den *Scharfsinn* der Chemiker zu beschäftigen."

Diess sind die allgemeinen Resultate, welche einerseits Priestley, andererseits Nobili in ihren Erfahrungen über die Entstehung der Farbenringe mittelst der Elektricität erhalten haben.

Die Färbung, welche man durch aufeinanderfolgende Ablagerung von Bleihyperoxyd auf Metalloberflächen erhält, hat wahrscheinlich ihren Grund in der Entstehung der dünnen Schichten, welche bei Vermeidung der Oxydation die metallische Oberfläche, worauf sie abgelagert sind, durchscheinen lassen. Wenn diese Oberfläche farbig ist, so vermischen sich die Farben, welche von der Dicke der Schichten abhängen, mit der, welche jener eigenthümlich ist; daraus entstehen jene Wirkungen, welche, wenn sie gleich die Farben der Farbenringe verändern, doch in nichts die Reihenfolge der verschiedenen Ordnungen, die dann nicht weniger aus einfachen Farben zusammengesetzt sind, ändern. Mit Gold z. B. ist es unmöglich, das Blau zu erhalten, weil seine gelbe Farbe mit Blau ein bläuliches, fürwahr sehr schönes Grün giebt, das aber nicht das Blau der Farbenringe ist. Mit dem Platin erlangt man das schönste Ultramarinblau. Ich werde nun angeben, wie sich auf einer Goldplatte die durch Ablagerung reihenweiser Schichten von Bleihyperoxyd entstandenen Farben folgen.

Erste Ordnung. Erste Farbenordnung der Farbenringe Newton's:

Schwarz, sehr blassblau, schneeweiss, orange, roth.

Erste Farbenordnung der Schichten von Bleihyperoxyd: Leichte Ablagerung von nicht entschiedener Farbe, orange, dunkel-orange, perlgrau, sich in's Grünliche ziehend, goldgelb, schwach roth, schön prismatisch roth.

Zweite Ordnung. Zweite Farbenordnung der Farbenringe Newton's:

Dunkel purpurroth, purpurroth, lebhaft grasgrün, hellgelb, carmoisinroth.

Zweite Farbenordnung der Schichten von Bleihyperoxyd: Roth, sich in's Violette ziehend, bläulich-grün, schön grün, gelb, roth.

Dritte Ordnung. Dritte Ordnung Newton's:

Purpurblau, hell grasgrün, glänzend gelb, carmoisinroth.

Dritte Ordnung der Schichten von Bleihyperoxyd: Rothviolett, dunkelgrün, grün, in's Rothe ziehend. Die Farben darüber hinaus nehmen mehr und mehr ein dunkles Ansehen an und endlich gelangt man zum Gagatschwarz.

Bei einer Vergleichung der Farben der Farbenringe Newton's und denen der Schichten aus Bleihyperoxyd, welche einer und derselben Ordnung angehören, sieht man die offenbaren gegenseitigen Beziehungen, da mit wenigen Ausnahmen die Verschiedenheit nur in ihrer Stärke liegt; die Ordnung der Farben ist in der That ziemlich dieselbe.

Was das Kupfer anlangt, so beobachtet man dieselben Farbenordnungen, nur dass sie nicht sowohl mit Gelb, als vielmehr mit einem röthlichen Anstrich vermischt sind, welcher ihnen ihre Intensität giebt.

Auf vollkommen gut polirtem Silber beobachtet man anfangs eine grünlich-gelbe Farbe, welche zum Theil durch Oxydation des Silbers entsteht; darauf das Gelb, Roth, Blau und Grün; dann die übrigen Farben, welche mehr und mehr dunkel werden.

Auf Platin nehmen alle vorhergehenden Farben immer mehr und mehr eine blaue Färbung an; auch diejenigen, welche blau oder blaugrün sind, geben das schönste Blau, das prachtvolle Ultramarin.

Auf Eisen und besonders auf Stahl zeigen sich die verschiedenen Farbenordnungen mit ziemlicher Intensität, aber im Allgemeinen sind sie durch die graue Farbe des Metalles verdunkelt; ich habe die farblosen und die jener Metalle, welche dunkle Farben zeigen, der Untersuchung unterworfen. In einem andern Berichte werde ich die Thatsachen vornehmen, welche ich in Bezug auf Nickel, Kobalt u. s. w. gefunden habe.

Die abgelagerten, durchsichtigen Lagen von Bleihyperoxyd lassen die Oberfläche der Objecte sehen. Das Aussehen oder der Glanz der Farben richtet sich nach der Oberfläche der Objecte, folglich muss man ihnen den passenden Zustand vorher ertheilen, nämlich den glänzenden oder matten, je nachdem man glänzende oder matte Farben haben will. Nehmen wir an, es handle

sich um polirte Platten von Gold, vergoldetes Kupfer oder Platin, so bürstet man anfangs mit einer weichen Bürste und leicht alkalisirtem Wasser, darauf wäscht man mit vielem Wasser. In dem Falle, wo die Festigkeit anhängender fremder Stoffe zu gross ist, als dass dieselben dadurch entfernt werden könnten, bürstet man die Platten mittelst einer mit Englischroth bedeckten Bürste, darauf mit einer Bürste und alkalisirtem Wasser und wäscht mit Wasser ab. Man sieht dann, dass die vorher inactiven Stellen sich leicht mit den schönsten Farben bedecken.

Die vorbereiteten Stellen muss man vorsichtig hüten, dass sie nicht mit dem Finger berührt werden, denn ihre Spur wird durch Mangel an Ablagerung, oder blos eine schlechte Ablagerung angezeigt; man muss also die grösste Vorsicht bei der Befestigung des Leitungsdrahtes anwenden; eben so ist man genöthigt, die Gegenstände mit einem Tuche, welches keine organische Materie, die den Oberflächen anhängen könnte, berührt hat, zu halten. Von einer guten Vorbereitung, ich wiederhole es, hängt der Erfolg der Operation ab.

Anders muss man mit Kupfer, Eisen und den leicht oxydirbaren Metallen umgehen, welche wegen ihrer Oxydationsfähigkeit nicht immer, wie das Gold, vergoldetes Kupfer und Platin, für eben so schöne und eben so verschiedene Farben empfänglich sind.

Was die Gegenstände von Kupfer anlangt, so muss man sie anfangs einer vorläufigen Reinigung unterwerfen, indem man die Stücken bis zum Rothglühen erhitzt und unmittelbar in verdünnte Schwefelsäureflüssigkeit von 12° B., deren Temperatur 60 — 80° ist, taucht. Darauf schreit man zur Reinigung (*decapage*), indem man sie zuerst in Salpetersäure, dann in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in dem Verhältniss von 3 zu 2 mit Hinzufügung einer geringen Quantität Seesalz taucht. Man vermeidet den Schweiss, welcher Fett absetzen könnte. Man wäscht in gewöhnlichem Wasser und taucht unmittelbar in das Alkali-Bad, ohne mit Sägespänen zu trocknen, eine Operation, welche nicht passend sein würde wegen der fremden Körper, welche sich auf der Oberfläche ablagern könnten.

Die gereinigten Stücke können einige Augenblicke im Wasser bleiben, wodurch die Luft abgehalten wird; doch muss man nicht zu lange warten, damit sie keine Veränderung erleiden.

Wenn das Kupfer blank geworden ist, so erhält man sehr genügende Farbenerscheinungen, welche sich indess nicht denjenigen nähern, welche die Politur giebt, besonders bei der Brünirung, welche eine Lebhaftigkeit des Tons erzeugt, wie man sie durch's Abbrennen (*decapage*) nicht erhält; aber in diesem Falle bringt die Operation des Polirens oder Brünirens auf die Oberfläche fremde Körper, welche man durch Waschen entfernen muss, nicht mit einer Bürste und einer Kalilösung, sondern vielmehr mit einem sehr feinen Läppchen, welches in Alkohol, der eine geringe Menge Kali in Lösung enthält, getaucht ist; darauf wäscht man mit Wasser.

Was die Vorbereitung des Eisens und des Stahls anlangt, so frottirt man, wenn das Stück polirt ist, die Oberfläche mit alkalisirtem Wasser und wäscht mit Wasser. Die Schicht von wasserfreiem Bleihyperoxyd, welche sich auf einer Gold- oder Platinplatte ablagert, die als positive Elektrode dient, nimmt allmählig an Dicke zu, indem sie nach und nach alle Farbenerscheinungen der dünnen Platten hervorbringt. Sobald die Färbung entstanden ist, muss man die Platte herausziehen und in Wasser waschen, um alles Kali zu entfernen, welches ziemlich schnell auf das Bleihyperoxyd einwirken und es in lösliches Oxyd verwandeln könnte. Die Schicht des Hyperoxyds hängt fest genug an, um die Politur mit dem Leder und dem Englischroth zu ertragen, aber nicht die Politur mit Blutstein oder dem Polirstahl, weil diese Operation nur auf die hämmerbaren Substanzen angewandt werden kann, deren Theile sich unter dem Polirstahle dehnen.

Will man einförmige Farbentöne erhalten, so muss man das Object so stellen, dass die Wirkung des Stroms auf alle Puncte der Oberfläche dieselbe sei, widrigenfalls erhält man Theile, welche mehr als andere bedeckt sind. 1) Die Ablagerungen von Bleihyperoxyd müssen allmählig und ungemein dünn sein, damit sie nicht schroff von einer auf die andere Farbe übergehen. Diess erreicht man, wenn man zu den Elektroden Platindraht von 1 bis 0,1 Millimeter nimmt. Jeder Draht wird in das Innere einer Glasröhre gebracht, mit dem einen Ende an der Lampe eingeschmolzen und dicht aussen abgeschnitten; auf diese Weise lässt man in der Flüssigkeit einen Strom circuliren, welcher durch eine sehr geringe *Quantität* Elektricität hervorgebracht wird.

Man bereitet eine bestimmte Anzahl solcher Glasröhren zu und wendet so viele, als zur Bedeckung der Oberfläche nöthig sind, zum Versuche an; durch Vereinigung mehrerer gleicher Glasröhren oder durch Aufnahme mehrerer Drähte in eine und dieselbe Röhre, welche man in einer bestimmten Entfernung vom Drahte abschneidet, kann man sie von einander entfernen, so dass man eine Art Pinsel erhält. 2) In der Stellung des Objects, welches den positiven Pol aufnimmt, muss das Gesetz der Symmetrie in Bezug auf die Vereinigungspuncte beobachtet werden, denn diess ist das einzige Mittel, eine gleichmässig zersetzende Wirkung des Stroms zu erzielen.

Führen wir nun an, wie man mit den Elektricität leitenden Röhren operiren muss, um Eintönigkeit oder Mannigfaltigkeit der Farben zu erhalten.

Diese Elektrode darf nie in Ruhe sein, denn dann würde die Ablagerung in den nächsten Puncten des Objects immer am reichlichsten stattfinden. Es ist deshalb unerlässig, sie unaufhörlich über die zu bedeckende Oberfläche hin zu führen, indem man sie stets genau in derselben Entfernung hält, welche um so grösser sein muss, je weniger Oberfläche die Objecte bieten. Diess ist das einzige Mittel, die Entfernung des Metallpunctes von allen Puncten der Oberfläche gleichmässig zu machen, da die schiefen Linien immer mehr oder weniger von den senkrechten abweichen. Diese Abweichung ist besonders weniger gross in Bezug auf Vertiefungen und Erhabenheiten, welche ohne diese Vorsicht Verschiedenheit ihrer Färbung zeigen würden. Wenn die Körper bedeutende Dimensionen haben, muss man die Spitze von der Oberfläche noch mehr entfernen und die Bewegung der Elektrode so beschleunigen, dass man die Spitze, wenn sie auf ein ebenes Object wirkt, von dem Mittelpuncte nach der Peripherie unaufhörlich bewegt. Es giebt Fälle, wo die Spitze um 1 bis 2 Decimeter von der Oberfläche entfernt werden muss. Man könnte glauben, dass man mit mehr oder weniger verdünnten Lösungen von Bleioxyd in Kali sicherer zu dem gewünschten Ziele, nämlich zu einer langsamen und allmähligen Färbung gelange. Die Theorie weist in der That darauf hin, aber die Erfahrung hat das Gegentheil bestätigt; die besten Resultate erhielt man mit einer gesättigten Bleilösung in Kali, welche 24 bis 25° nach Beaumé hielt, bei gewöhnlicher Temperatur. Mit weniger gesättigten

Lösungen haben die Farben nicht den Glanz und bilden sich so langsam, dass man eine beträchtliche Zeit brauchte, um zu allen jenen Farbenabstufungen zu gelangen, welche man haben will. Das Gefäss, worin man operirt, muss in jeder Beziehung von grossem Umfange sein, damit man bei der Operation ungehindert ist und die Elektroden von der Oberfläche der Objecte entfernen kann, eben so wie man es wünschenswerth findet in Bezug auf die Gegenstände, welche man erzeugen will. Die cylindrische Form ist die passendste, weil sie beim Herumführen der Elektrode längs der innern Wandung eine regelmässige Einwirkung zulässt; wenn die Objecte von grossem Umfange sind, so muss der Durchmesser des Gefässes 2 bis 3 mal grösser sein als der der Objecte.

Sehen wir nun, wie man verfahren muss, um einer Oberfläche, oder einem Theile der Oberfläche, verschiedene Farben oder Färbungen von ungleicher Intensität zu ertheilen. Zu diesem Zwecke muss man von den beiden Principien ausgehen, dass die an den Endstreifen gebildeten Ablagerungen die stärksten sind, eben so wie die der Spitze der Elektrode zunächst gelegenen Theile. Mit Hülfe dieser beiden Principien und mit Anwendung einiger Communicationsdrähte ist nichts einfacher, als zu dem gewünschten Ziele zu gelangen.

Gesetzt, wir hätten einen Kreis von der horizontalen Projection einer Rose und man wollte den Mittelpunct grün färben, so hält man anfangs einige Augenblicke die Röhre der Elektrode über diese Stelle; die Oberfläche wird sich mit einer Schicht bedecken, welche stärker ist als alle übrigen. Hierauf bringt man die Röhre genau über die vorige Stellung, damit die Einwirkung überall gleichmässiger sei; das Grün wird in dem Mittelpuncte entstehen, während die umliegenden rothen Theile eine um so gleichförmigere Färbung haben werden, je mehr sie sich vom Mittelpuncte entfernen. Will man dieselbe nüanciren, so führt man die Röhre der Elektrode so, dass man genau eine Spirale bis zum Centrum beschreibt. Mit einer gewissen Geschicklichkeit bringt man es so weit, eine Blume mit den Röhren der Elektrode zu malen, einfach oder zusammengesetzt, mit all ihren Nüancen, so dass diese Röhren gewissermaassen mit den Pinseln verglichen werden können. Die Vollkommenheit der erzeugten Producte hängt ab 1) von den elektro-chemischen Kenntnissen des

Operators; 2) von seiner Geschicklichkeit und 3) von seinem künstlerischen Talent.

Ist ein Stück verunglückt, so ist nichts einfacher, als die Schichten von Bleioxyd zu entfernen; man braucht es nur einige Augenblicke in verdünnte Essigsäure zu tauchen, um das Hyperoxyd zu zersetzen und das Oxyd aufzulösen, die Oberfläche zu bürsten und darauf zu waschen.

Um alle die Erscheinungen zu erhalten, welche wir so eben beschrieben haben, muss man einen Zersetzungsapparat mit genau constantem Strome während der ganzen Dauer der Operationen anwenden. Sehr gut kommt man aus mit Paaren, welche aus einem Cylinder von Kupfer, 1 Decimeter im Durchmesser, $1\frac{1}{2}$ Decimeter hoch, und einem soliden Cylinder von Zink, 2 oder 3 Centimeter im Durchmesser, welchen man vorher amalgamirt und mit dem vorhergehenden umgiebt, bestehen; jedes Paar wird in einen cylindrischen Glasbecher gestellt und mittelst der bekannten Vorrichtungen mit dem darauf folgenden verbunden. Das Gefäss wird gefüllt mit Wasser, welches ungefähr 1 Proc. Schwefelsäure enthält. Sechs Paare reichen gewöhnlich für alle Operationen aus. Man kann deren weniger anwenden; aber die genügendsten Resultate erhielt ich mit dieser Zahl.

Man beobachtet, dass der Strom grosse Intensität hat, wenn man anstatt des wasserfreien Hyperoxyds das gelbe Oxydhydrat erscheinen sieht; dann muss man dem Uebel abhelfen, denn alle Färbung hört auf. Das Bleihyperoxyd, welches auf der Oberfläche der Metalle abgelagert ist, verändert sich unter dem Einflusse saurer oder ammoniakalischer Dämpfe; die beste Weise, sie zu schützen, ist die Bedeckung mit einem durchsichtigen Firniss. Der Firniss, welcher am besten angeht, ist folgender: in einen glasirten Topf bringt man $\frac{1}{2}$ Litre Leinöl, 4 bis 8 Grm. gepulverte Bleiglätte, 2 Grm. schwefelsaures Zink und erhitzt einige Stunden bei mässiger Wärme. Wenn die Lösung des Oxyds geschehen ist, filtrirt man zur Trennung der überschüssigen Bleiglätte. Ist das Oel zu dick, so verdünnt man es mit Terpentinöl, welches man vorher in einem Ballon über Bleiglätte hat aufkochen lassen, um die Bernsteinsäure, welche sich darin befinden und die Farben verändern könnte, zu entfernen. Den so bereiteten Firniss breitet man in ganz feiner Schicht mit einem

Pinsel auf dem Stücke aus und lässt ihn bei einer gelinden Temperatur trocknen. Wenn das Stück sehr trocken ist, macht man eine zweite Schicht und lässt eben so trocknen. Bei der ersten Anwendung des Firnisses beobachtet man folgende Erscheinungen: das Blau der zweiten Ordnung verschwindet, so dass das bläuliche Grün grüngelb wird; Gelb und Roth verändern sich sehr wenig. Was die dritte Farbenordnung anlangt, besonders das Dunkelgrün, so bleiben sie unverändert.

Wenn man die Farben der zweiten Ordnung erhalten und schützen will, mit Ausnahme des bläulichen Grüns und des Grasgrüns, so muss man, wenn man vor dem bläulichen Grün so eben vorbei ist und das Grüngelb anfängt zu erscheinen, innehalten, waschen, trocknen und den Firniss anbringen; dann wird die Farbe erhalten. Ich muss gestehen, dass dieser Firniss sich nicht einer vollkommenen Durchsichtigkeit erfreut, weil er bräunlich gefärbt ist und die Farben an ihrem Glanze verlieren, indem sie an Halt gewinnen; aber mit Erfolg wendet man einen zähen, von Lefranc aus Copal bereiteten Firniss an, welcher, statt das auf platinirtem Kupfer erzeugte Blau zu verändern, ihm im Gegentheil, wenigstens für gewisse Farben, mehr Glanz ertheilt.

XIV.

Bericht über eine Abhandlung von Paul Thénard über die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

(Commissarien: Gay-Lussac, Regnault; Pelouze, Berichterstatter.)

Bevor wir der Academie über eine Abhandlung, welche uns von Hrn. Thénard übergeben worden ist, berichten, halten wir es für nützlich, in aller Kürze die wesentlichsten Arbeiten über die Phosphorwasserstoff-Verbindungen zu erwähnen.

Beim Erhitzen des Phosphors mit einer Lösung kaustischen Kali's entdeckte Gengembre, ein französischer Chemiker, im Jahre 1783 ein aus Phosphor und Wasserstoff zusammengesetztes

Gas von der merkwürdigen Eigenthümlichkeit, sich bei der Berührung mit der Luft von selbst zu entzünden.

Man bemerkte bald, dass dieses Gas, über Wasser oder Quecksilber aufbewahrt, nach und nach seine Entzündlichkeit verliere und eine gelbe Masse absetzen liess, welche man bis 1835 als Phosphor betrachtete, eine Zeit, wo Leverrier nachwies, dass sie aus einer wirklichen Phosphorwasserstoff-Verbindung bestehe.

Einige Jahre nach der Entdeckung von Gengembre machte H. Davy die Beobachtung, dass die phosphorige Säure unter Einwirkung der Wärme ein Phosphorwasserstoffgas erzeuge, welches die Eigenthümlichkeit besass, sich von selbst zu entzünden; er betrachtete dieses neue Gas als verschieden von jenem.

Die Zusammensetzung dieser Phosphorwasserstoff-Verbindungen blieb unbekannt; nur die Natur ihrer constituirenden Bestandtheile kannte man. Man wusste nichts von ihrem Verhalten, welches sie zeigten, sowohl unter sich, als zu dem Gase, welches nach einiger Zeit seiner Darstellung die Eigenthümlichkeit, in Berührung mit der kalten Luft zu entflammen, verloren hatte.

Mehrere Chemiker unternahmen es, diese Lücke auszufüllen; Thomson und Vauquelin suchten zu ermitteln, wie viel Wasserstoff ein Volumen jedes dieser Phosphorgase enthalte. Die Zeit hat noch nicht die Resultate ihrer Analysen bestätigt. Die ersten exacten Versuche über die Zusammensetzung der Phosphorwasserstoffe verdankt man Gay-Lussac und Thénard. Sie fanden, dass das von selbst entzündliche Gas genau $1\frac{1}{2}$ mal sein Volumen Wasserstoff enthalte.

Houton Labillardière und später Dumas bestätigten dieses Verhältniss in den beiden phosphorhaltigen Gasen.

Man nahm, wiewohl ohne hinlänglichen Grund, an, dass das selbst entzündliche Gas mehr Phosphor enthalte als das dieser Eigenthümlichkeit beraubte, und man bezeichnete daher dieselben mit den Namen: *Einfach-* und *Doppelt-Phosphorwasserstoffgas.* Man dachte, dass das erste seine Entzündlichkeit dem bedeutenden Gehalt an Phosphor, welchen es enthielt, verdankte, und glaubte den Verlust dieser Entzündlichkeit durch den Verlust dieses Ueberschusses an Phosphor selbst zu erklären.

Dumas, welcher im Jahre 1826 eine umfassende Arbeit über diese Gase erscheinen liess, stellte die Formeln PH_2 und

PH_3 auf, von denen die erste die Zusammensetzung des selbst entzündlichen Wasserstoffgases und die letzte die des nicht entzündlichen Gases bezeichnet.

Diese Formeln waren im Allgemeinen angenommen und schienen in der That vollkommen begründet, als 1827 H. Rose seine Zweifel über ihre Gültigkeit erhob und gegen die Meinung von Dumas annahm, dass das Gas, welches sich von selbst an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur entzünde, weniger Phosphor enthalte als das dieser Eigenthümlichkeit beraubte; er gab ihm gerade die Formel PH_3, welche Dumas dem Gase Davy's gegeben hatte.

Er war überdiess der Ansicht, dass das Gas, welches an der Luft oder über Quecksilber seine Entzündlichkeit verloren hatte, ein Gemenge der beiden anderen Gase sei.

Als er indess später im Jahre 1832 auf diese schwierige Frage über die Phosphorwasserstoffe zurückkam, corrigirte Rose einen wesentlichen Punct seiner früheren Arbeit und schloss endlich aus seinen neueren Untersuchungen, dass die Phosphorwasserstoffgase, obgleich übrigens in ihren Eigenschaften so verschieden, genau dieselbe Zusammensetzung zeigten und daher das eine nur eine isomere Modification des andern sei.

In der Hoffnung, die Ursache dieser Verschiedenheiten, welche die Phosphorwasserstoff-Verbindungen in Bezug auf ihre Entzündlichkeit zeigen, zu entdecken, unterwarf Graham diese Gase einer neuen Prüfung; die Resultate, zu welchen dieser geschickte Chemiker gelangte, entsprachen nicht seiner Erwartung in Bezug auf die Erklärung, welche er suchte; nichtsdestoweniger stiess er auf sehr interessante Thatsachen, welche beweisen, dass unwägbare Spuren von Stoffen einem Gase die Entzündlichkeit ertheilen können, welches sie vordem nicht besitzt, und dieselbe einem Gase nehmen können, welches damit begabt ist.

Endlich wurde Leverrier, welcher im Jahre 1835 (*Annales de Chimie et de Physique*, *T. LX*) eine bemerkenswerthe Abhandlung über die Phosphorwasserstoffe veröffentlichte, zu Vermuthungen geleitet, welche die Versuche von Thénard zu bestimmten Schlüssen erhoben.

Nachdem wir jetzt die wesentlichsten geschichtlichen Puncte über die Phosphorwasserstoff-Verbindungen auseinandergesetzt

haben, wird es leicht werden, den Zweck und die Wichtigkeit der Arbeit Thénard's zu würdigen.

Nach diesem Chemiker giebt es 3 Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Die erste ist fest und von gelber Farbe. Es ist diess die Substanz, welche das selbst entzündliche Gas abscheidet und welche man vor Leverrier als Phosphor ansah. Leverrier, welcher es nur in sehr geringer Quantität und ohne Zweifel unrein erhalten hatte, hielt es für aus gleichen Aequivalenten von Phosphor und Wasserstoff zusammengesetzt. Thénard, welcher es mit Leichtigkeit und in einem Zustande der vollkommenen Reinheit darstellt, ist zu einem verschiedenen Resultate gekommen. Er giebt ihm die Formel P_2H.

Diese Phosphorverbindung entsteht unter mehreren Umständen; aber von den verschiedenen Darstellungsweisen besteht die beste darin, dass man das selbst entzündliche Gas in Chlorwasserstoffsäure leitet. Darin lässt es die feste Phosphorverbindung ausscheiden, welche man mit kaltem Wasser aussüsst und schnell unter der Luftpumpe austrocknet.

Die zweite Phosphorwasserstoff-Verbindung ist das nicht selbst entzündliche Gas. Rein erhält man es, indem man mit Hülfe einer aufrecht stehenden Röhre, welche in die Säure taucht, Phosphorcalcium in fast rauchende Chlorwasserstoffsäure einträgt.

Gleichzeitig mit dem Gase bildet sich in beträchtlicher Quantität die feste Phosphorverbindung, welche in der Chlorwasserstoffsäure suspendirt bleibt, ohne eine Veränderung darin zu erleiden.

Wenn man statt der Säure Wasser anwendet, ist das Gas, wie man weiss, immer selbst entzündlich, aber es ist niemals rein; es enthält freien Wasserstoff, dessen Menge mit der Dauer des Experiments zunimmt, und jedesmal ist die Totalquantität des Phosphorwasserstoffes, welche man mit demselben Gewicht der Phosphorverbindung erhalten hat, grösser mit Wasser als mit Chlorwasserstoffsäure. Diese Unterschiede kommen einestheils davon her, weil sich ein unterphosphorigsaures Salz bildet, und anderntheils davon, weil der sich anfangs bildende feste Phosphorwasserstoff sich später zersetzt, während er mit Chlorwasserstoffsäure sich nicht bildet, oder nur Spuren von unterphospho-

riger Säure entstehen und im Gegentheil sich viel fester Phosphorwasserstoff erzeugt, welcher unveränderlich in der Säure bleibt.

Mehrere Körper, wie das Protochlorür des Phosphors, die Chlor oder Bromwasserstoffsäure u. s. w. nehmen dem mit Wasser und Phosphorcalcium erhaltenen Gase seine freiwillige Entzündlichkeit; es verliert dieselbe auch nach und nach, besonders am Lichte, schon allein bei der Berührung mit den Wänden des Gefässes, worin man es aufbewahrt. Unter diesen verschiedenen Umständen lässt es den festen Phosphorwasserstoff abscheiden und verändert sich in nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Indem Paul Thénard die Erklärung dieser Thatsachen suchte und mit Geschick und Ausdauer dieselben untersuchte, entdeckte er eine Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff, deren Existenz das klarste Licht auf die Ursachen der Entzündlichkeit der Phosphorwasserstoffgase wirft.

Er hatte ein einfaches und leichtes Mittel gefunden, den Kalk mit Phosphor zu sättigen, und hatte gesehen, dass, wenn er allmählig die daraus entstandene Verbindung in sehr schwache Chlorwasserstoffsäure eintrug, sich bisweilen eine pechartige Masse absetzte, welche in Berührung mit der Luft plötzlich Feuer fing, und er glaubte, dass diese Masse, indem sie im Phosphorwasserstoffgase verdampfte, wohl der Grund der leichten Entzündlichkeit sein könne, welche dieses Gas bisweilen zeigt.

Durch seine Beobachtungen und durch gründliches Studium, welches er den Phosphorwasserstoff-Verbindungen widmete, geleitet, liess Thénard das mittelst Wasser und Phosphorcalcium erhaltene Gas durch Uförmig gekrümmte Röhren streichen und sammelte eine flüssige Phosphorwasserstoff-Verbindung, welche allen Chemikern entgangen war, die sich mit dieser Frage beschäftigt hatten, und deren Entdeckung den Hauptpunct seiner Arbeit ausmacht.

Diese Phosphorverbindung ist unter — 10° flüssig; ihre Tension ist bedeutend; sie ist ohne Farbe und vollkommen durchsichtig. Sie entzündet sich mit Heftigkeit in Berührung mit der Luft und brennt dann mit weisser Flamme von dem lebhaftesten Glanze.

Dem Sonnenlichte ausgesetzt, verändert sie sich schnell in gelbe, feste *Phosphorverbindung* und in Phosphorwasserstoffgas.

Diese Zersetzung, welche selbst bei zerstreutem Lichte stattfindet, macht die Versuche mit flüssigem Phosphorwasserstoff sehr gefährlich. Indess mit Hülfe gewisser Vorsichtsmaassregeln konnte Thénard die Zusammensetzung dieser neuen Substanz bestimmen, indem er ihre eigene freiwillige Zersetzungsweise benutzte. Er fand, dass sie für eine Quantität fester Phosphorverbindung, welche mit P_2H bezeichnet worden, ein Volumen Phosphorwasserstoffgas giebt, welches von schwefelsaurem Kupferoxyd vollkommen absorbirt wird und dessen Gewicht $=$ $3 (P H_3)$ ist. Daraus schloss er, dass die neue Phosphorverbindung zur Formel hat:

$$\frac{P_2H + 3 (P H_3)}{5} = P H_2.$$

Die Neigung dieser Verbindung, sich, wie wir eben gesagt haben, in 2 andere Phosphorwasserstoff-Verbindungen zu zersetzen, wird um vieles grösser, wenn man sie mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, mit Phosphorchlorür, mit einer Menge anderer Körper von übrigens sehr verschiedener Natur in Berührung bringt, überhaupt wenn dieselben in einem Zustande grosser Vertheilung sind. In dieser Beziehung bietet sie einige Analogie mit Wasserstoffhyperoxyd und Wasserstoffhypersulphid dar.

Die Thatsachen, welche wir so eben erwähnt haben, sind von grossem Interesse; sie hellen besonders die Frage über die Phosphorwasserstoff-Verbindungen auf, eine schwierige, längst untersuchte und bisher sehr dunkle Frage. Sie gestatten eine einfache und einigermaassen natürliche Erklärung der Erscheinungen in Bezug auf die grössere oder geringere Entzündlichkeit der Phosphorwasserstoff-Verbindungen.

Diese Erklärung findet man vollkommen in der Existenz des flüssigen $P H_2$, in seiner ausserordentlichen Verbrennlichkeit und selbst seiner Unbeständigkeit.

Mit einer grossen Affinität zu Sauerstoff, welches es mit bedeutender Wärmeentwickelung zersetzt, bei gewöhnlicher Temperatur begabt, explodirt es nur in sofern, als es die aus verbrennlichen Elementen gebildeten Gase entzündet, wie Phosphorwasserstoff, Cyan, Wasserstoff, ölbildendes Gas u. s. w. Diess ist gewissermaassen eine Flamme, welche ein Funke entzündet *und welche so* lange dauert, als die Flamme Nahrung findet.

Die Gegenwart dieser flüssigen Phosphorwasserstoff-Verbindung in dem selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffe kann nicht in Zweifel gezogen werden, da eine einfache Erniedrigung der Temperatur hinreicht, sie auszuscheiden. Nun bietet die grosse Entzündlichkeit dieses Gases nichts Ungewöhnliches mehr; sie kommt von dieser flüssigen Phosphorverbindung, welche dieselbe ohne Unterschied allen verbrennlichen Gasen mittheilt.

Wenn ein von selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas bald aufhört, diese Eigenthümlichkeit zu zeigen, so kommt diess davon her, dass die flüssige Phosphorverbindung, welche es anfangs enthielt, sich zersetzt hat. Diese Zersetzung, welche selbst im Zustande der Reinheit und Isolirung in der Flüssigkeit stattfindet, wird durch die Berührung mit verschiedenen Körpern mehr oder weniger beschleunigt; daher die Erklärung der Hauptthatsachen, welche von Graham über das Vermögen einer grossen Zahl sehr verschiedener Substanzen, dem Phosphorwasserstoff seine Verbrennlichkeit zu nehmen, beobachtet worden sind.

Die von H. Rose angegebene Identität der Zusammensetzung der von selbst und nicht von selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffe darf uns nicht befremden, da nur eine Spur von flüssigem Phosphorwasserstoff hinreicht, um die Entzündung des letztern dieser Gase hervorzurufen. Wie sollte die procentische Bestimmung auf bestimmte Weise die Gegenwart einer selbst ziemlich beträchtlichen Quantität von flüssigem Phosphorwasserstoff nachweisen, welches in einem Gase verbreitet ist, das aus denselben Elementen und in übrigens so nahe liegenden Proportionen gebildet ist?

Als Stütze der Hypothese, welche das von selbst und nicht von selbst entzündliche Gas als isomere Verbindungen betrachtet, welche sich in einander umwandeln können, hat H. Rose besonders die Eigenthümlichkeit bezeichnet, sich mit gewissen Chlormetallen zu verbinden, um mit ihnen gleich ähnliche Verbindungen zu bilden, so dass z. B., wenn man sie mittelst Wasser zersetzt, dieses daraus ein Gas abscheidet, welches sich nicht entzündet, während es sich im Gegentheil mit flüssigem Ammoniak regelmässig entzündet.

Thénard hat die Versuche von Rose wiederholt und weiter ausgedehnt und dazu die Erklärung gefunden, welche sehr einfach ist.

Das reine Phosphorwasserstoffgas, ganz von flüssigem Phosphorwasserstoffe befreit, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzündlich, aber eine geringe Temperaturerhöhung reicht hin, um es leicht entzündlich zu machen; schon bei 100° entzündet es sich. Jedesmal indess, wenn in Folge einer chemischen Wirkung dieses Gas zu der eben angegebenen Temperatur gesteigert wird, wird es sich entzünden, sobald es mit der Luft in Berührung ist. Gerade diess geschieht, wenn man mittelst flüssigen Ammoniaks die Verbindungen des Phosphorwasserstoffes mit Chlortitan und Chlorzinn zersetzt; das Gemisch erhitzt sich und das entweichende Gas wird dadurch allein entzündlich. Als Beweis dafür dient, dass, wenn man es nur während eines Augenblicks erkältet, indem man die Zersetzung über Quecksilber vornimmt, und es darauf an die Atmosphäre bringt, es aufhört, von selbst entzündlich zu sein.

Das mittelst Wasser aus den vorigen Verbindungen abgeschiedene Gas entzündet sich nach Rose nicht an der Luft. Diess hat seine Richtigkeit, vorausgesetzt, dass man so operirt, dass das Gas im Momente der Entwickelung nicht die Temperatur erreichen kann, welche seine Entzündung bedingt. Diese Bedingung erfüllt man, wenn man die Verbindung in eine verhältnissmässig sehr beträchtliche Quantität Wasser fallen lässt; bringt man dagegen viel Phosphorwasserstoffchlorür in wenig Wasser, so erhitzt sich das Gemisch, und das Gas, welches sich daraus entwickelt, brennt dann mit Lebhaftigkeit.

Man sieht deutlich, dass diess Wirkungen der Temperatur sind.

Wir könnten die Beispiele interessanter Reactionen, welche vor den Untersuchungen Thénard's unerklärlich schienen, häufen; aber das Gesagte wird ohne Zweifel hinreichen, um den ganzen Einfluss der Arbeit zu zeigen.

XV.
Untersuchungen russischer Mineralien.

Von
R. Hermann.

2. Fortsetzung.

5) *Ueber das Vorkommen von Ytterotantalit im Ilmengebirge.*

Kürzlich erhielt ich aus Miask unter dem Namen von Uranotantal ein Mineral, welches sich bei näherer Untersuchung als Ytterotantalit erwies. Da das Vorkommen von Ytterotantalit im Ural bisher noch nicht beobachtet worden ist, so werde ich denselben näher beschreiben.

Der sibirische Ytterotantalit findet sich in der Nähe von Miask im Ilmengebirge in einem aus fleischrothem Feldspathe, grauem Elaeolith und braunem Glimmer gemengten Gesteine in Begleitung von Aeschinit und Monazit.

Er bildet gewöhnlich glatte, auch rundliche Körner, die hin und wieder Flächen zeigen, die auf Krystallisation deuten. Die Grösse dieser Körner ist nicht beträchtlich, gewöhnlich sind sie erbsengross und kleiner. Die glatten Partien haben selten mehr als einen halben Quadratzoll Oberfläche und 1 bis 2 Linien Dicke.

Aeusserlich ist das Mineral matt und bräunlich; häufig mit einer bräunlich-grauen, erdigen Substanz überzogen. Auf dem Bruche ist es glatt, stark glänzend, von Metallglanz, ausgezeichnet muschelig, schwarz und undurchsichtig.

Härte zwischen Apatit und Feldspath.

Spec. Gew. 5,398.

Farbe des Pulvers dunkel schwärzlich-braun in's Eisenschwarze.

Im Kolben erhitzt, zerspringt das Mineral und giebt etwas Wasser. Hierbei verändert sich seine schwarze Farbe in Braun.

Mit Soda geschmolzen, giebt dasselbe Manganreaction. Auf Kohle entsteht mit Soda eine braune Schlacke, aus der sich Eisenflitter abschlämmen lassen. In Borax löst es sich ziemlich leicht zu einem Glase, welches in der äusseren Flamme gelb gefärbt erscheint, welche Farbe sich nach dem Abkühlen nicht vermindert. In der innern Flamme wird die Perle schmuzig grün.

Phosphorsalz giebt mit dem Minerale in der äussern Flamme eine in der Hitze gelbe Perle, die bei der Abkühlung lichter und grünlich wird. In der innern Flamme entsteht ein schön smaragdgrünes Glas.

Der sibirische Ytterotantalit wird von Säuren wenig angegriffen; dagegen löst er sich leicht und vollständig in der Glühhitze in saurem schwefelsaurem Kali zu einer in der Hitze dunkelgelben, nach der Abkühlung lichtegelben durchscheinenden Masse. Beim Auskochen dieser Masse mit Wasser bleiben 61,33 Proc. Tantalsäure ungelöst.

Wasserstoffschwefliges Schwefel-Ammonium entzog derselben 1,70 Proc. einer Substanz, die, mit Phosphorsalz in der innern Flamme geschmolzen, zwar ein schmuzig rosenrothes Glas gab und dadurch einen Gehalt an Wolframsäure erkennen liess, die aber grösstentheils aus unreiner Tantalsäure bestand.

Ammoniak schlug aus der sauren Lösung ein Gemenge aus Uranoxyd, Eisenoxyd, Yttererde und Manganoxyd nieder. In der Flüssigkeit blieben 2,08 Proc. Kalk. Magnesia fand sich nicht vor.

Der Ammoniak-Niederschlag wurde in Schwefelsäure gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen und die Masse mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt. Hierbei lösten sich 5,64 Proc. Uranoxydul auf.

Der Niederschlag, den das kohlensaure Ammoniak bewirkt hatte, wurde wieder in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt und mit schwefelsaurem Kali kochend gesättigt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich eine sehr geringe Menge eines sehr complicirt zusammengesetzten Niederschlags ab, der übrigens nur 1½ Proc. vom Gewicht des Minerals an Basen enthielt, die hauptsächlich aus Zirkonerde, Ceroxyd, Lanthanerde und Titanoxyd zusammengesetzt waren. In der filtrirten Flüssigkeit brachte Kleesäure einen reichlichen Niederschlag von Yttererde hervor, der nach dem Glühen 19,74 Proc. Yttererde gab. Diese löste sich in Schwefelsäure. Das geglühte schwefelsaure Salz löste sich leicht in kaltem Wasser zu einer Flüssigkeit von süssem Geschmack. Aetz-Ammoniak brachte in dieser Lösung einen reichlichen Niederschlag hervor, der nicht von Aetz-Natron gelöst wurde.

In der von der kleesauren Yttererde geschiedenen sauren Flüssigkeit fanden sich noch 8,06 Proc. Eisenoxyd und 1,00 Proc. Manganoxydul.

Durch Glühen verlor das Mineral 1,66 Proc. Wasser.

Als Resultat dieser Analyse erhielt man also:

		Sauerstoff.	
Tantalsäure	61,33	7,05	
Yttererde	19,74	3,93	
Eisenoxydul	7,23	1,64	
Manganoxydul	1,00	0,22	7,07
Kalk	2,08	0,58	
Uranoxydul	5,64	0,70	
Zirkonerde, Ceroxyd, Lanthanoxyd, Titanoxyd, Wolframsäure	1,50		
Glüh-Verlust	1,66		
	100,18.		

Da der Sauerstoff der Basen gleich ist dem Sauerstoffe der Tantalsäure, so folgt, dass der sibirische Ytterotantalit, eben so wie der schwedische, ein Drittel-Tantalat und nach der Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{Y}_3\\ \dot{F}e_3\\ \dot{U}_3\\ \dot{C}a_3\end{matrix}\right\}\ \overline{\overline{T}}a$$

zusammengesetzt sei.

Sollte nicht Rose's Uranotantal ebenfalls Yttererde enthalten und zu dem Ytterotantalite gehören? Wenigstens spricht das spec. Gew. desselben, welches Rose zu 5,625 fand, eher für diese Ansicht als dafür, dass dieses Mineral hauptsächlich aus tantalsaurem Uranoxydul bestehe. Eine solche Verbindung müsste ein spec. Gew. zwischen 6,5 und 7,3 besitzen, während die Zahl 5,625 in die Zone der spec. Gewichte des Ytterotantalits fällt, die nach Berzelius zwischen 5,39 und 5,88 schwankten.

6) *Untersuchung des Monazits, namentlich in Bezug auf den angeblichen Thorerdegehalt desselben.*

Wir besitzen Untersuchungen des Monazits von Miask von Kersten und des von Norwik in Connecticut von Shepard. Hiernach soll er bestehen aus:

	Von Miask.	Von Norwik.
Phosphorsäure	28,50	26,66
Ceroxyd	26,00	56,53
Lanthanoxyd	23,40	
Thorerde	17,95	
Zirkonerde	—	7,77
Zinnoxyd	2,10	
Manganoxydul	1,86	
Kalkerde	1,68	
Kieselerde	—	3,33
Thonerde	—	4,44
	101,49	98,73.

Später hat Shepard bemerkt, dass die von ihm angegebene Zirkonerde und Kieselerde von beigemengten Zirkonen hergekommen wären und dass die von Kersten im Monazit von Miask entdeckte Thorerde auch in dem amerikanischen vorkomme.

Da ich Grund hatte, an dem Vorhandensein von Thorerde im Monazit von Miask zu zweifeln, so habe ich ihn einer neuen Untersuchung unterworfen und dabei meine Aufmerksamkeit ganz besonders auf diesen Punct gerichtet. Ich werde meine Beobachtungen in dieser Beziehung um so ausführlicher mittheilen, als mir in Betreff des Thorerdegehalts des Monazits zwei übereinstimmende Autoritäten entgegen stehen.

Hr. v. Wagner in Slatousk hatte die Güte, mich zu diesem Zwecke mit ausgezeichneten Exemplaren von Monazit zu versorgen. Ich halte es für Pflicht, demselben für seine schon so vielfältig bewiesene Bereitwilligkeit, wissenschaftliche Zwecke mit eigenen Opfern fördern zu helfen, meinen Dank öffentlich auszusprechen.

Der Monazit giebt ein lichte röthlich-braunes Pulver von der Farbe des Korkholzes. Beim Glühen wird dasselbe etwas dunkler und röther, ohne sein Gewicht zu verändern.

100 Theile geglühter Monazit wurden mit ihrer dreifachen Menge Natronhydrat glühend zusammengeschmolzen. Die Masse wurde mit Wasser ausgekocht und das Ungelöste von der Flüssigkeit abfiltrirt.

Die klare Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt und mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt. Hierbei schlug sich Schwefelzinn nieder, dessen Aequivalent an Zinnoxyd 1,75 Procent betrug.

Die von dem Zinn befreite Flüssigkeit wurde mit salzsaurem Kalk und Ammoniak versetzt. Hierbei schlug sich basisch-phosphorsaurer Kalk nieder, dessen nach der Formel $\dot{C}a_3 \dddot{P}$ berechneter Gehalt an Phosphorsäure 28,05 Proc. betrug.

Das, was das Wasser ungelöst gelassen hatte, bestand in einem braunen Pulver. Dieses löste sich in der Wärme vollständig in Schwefelsäure zu einer gelben Flüssigkeit auf. Man verdunstete dieselbe und glühte die rückständige Salzmasse ganz gelinde. Hierbei blieb ein weisses Salz, welches sich vollständig in kaltem Wasser auflöste. Schwefelsaures Kali, mit dieser Lösung in Berührung gebracht, erzeugte ein weisses Doppelsalz. Nach der vollständigen Sättigung der Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kali fand es sich, dass alle in derselben aufgelösten erdigen Basen fast vollständig ausgefällt worden waren. Ammoniak brachte in dieser Lösung nur eine Spur eines Niederschlages von Eisenoxyd und Manganoxyd hervor. Kleesaures Ammoniak gab eine sehr geringe Menge Kalk zu erkennen.

Obiges Doppelsalz wurde mit seiner doppelten Menge kohlensauren Natrons genau zusammengemengt, das Gemenge geglüht und mit Wasser ausgewaschen. Die hierbei ungelöst gebliebenen Basen wurden in Schwefelsäure gelöst, das Salz gelinde geglüht, die weisse Salzmasse in 50 Theilen kalten Wassers gelöst. Diese Lösung, zum Kochen gebracht, *blieb ganz klar* und zeigte keine Spur ausgeschiedener schwefelsaurer Thorerde. Wenn man aber jenes Salz in wenig Wasser löste und die Lösung erwärmte, so schied sich schwefelsaures Lanthanoxyd, welches bekanntlich in kaltem Wasser leicht, in kochendem Wasser dagegen schwer löslich ist, in zu Flocken vereinigten Krystallnadeln aus. Wenn *man* dagegen obige Basen in Schwefelsäure

löste und die Lösung, ohne das Salz vorher geglüht und dadurch das schwefelsaure Ceroxyd in schwefelsaures Ceroxydul umgewandelt zu haben, erwärmte, so schied sich ein grosser Theil des Ceroxyds als basisch-schwefelsaures Ceroxyd ab. Diese Niederschläge haben grosse Aehnlichkeit mit schwefelsaurer Thorerde; ich vermuthe daher, dass sie zu der Meinung Veranlassung gegeben haben, dass der Monazit Thorerde enthalte. Ich werde übrigens auf diesen Umstand nochmals zurückkommen und namentlich durch Bestimmung der Sättigungs-Capacität der im Monazit enthaltenen Basen die Abwesenheit der Thorerde in diesem Minerale nachzuweisen suchen. Zur Bestimmung der in obigem Doppelsalze enthaltenen Basen wurde dasselbe, wie schon erwähnt, durch Glühen mit kohlensaurem Natron und Auswaschen der alkalischen Salze zerlegt. Die ungelösten Oxyde wurden mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt. Hierbei blieben 40,12 Proc. Ceroxyd ungelöst. Die salpetersaure Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt, mit Phosphorsäure versetzt und erwärmt. Hierbei schied sich phosphorsaures Lanthanoxyd ab, dessen Aequivalent an Lanthanoxyd 27,41 Proc. betrug.

Aus der von dem phosphorsauren Lanthanoxyd abfiltrirten sauren Flüssigkeit schlug Aetz-Ammoniak ein Gemenge von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia nieder, die, auf bekannte Weise getrennt, 1,46 Proc. Kalk und 0,80 Proc. Magnesia gaben.

Als Resultat dieser Analyse erhielt man also:

Phosphorsäure	28,05
Ceroxyd	40,12
Lanthanoxyd	27,41
Kalk	1,46
Magnesia	0,80
Zinnoxyd	1,75
Manganoxyd } Eisenoxyd }	Spuren
	99,59.

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Formel $\ddot{\bar{C}}e_4\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}_3 + 2\,\dot{L}n_3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$. Diese giebt nämlich:

			Berechnet.
$5 \dddot{P}$	=	4461,5	30,8
$4 \ddot{Ce}$	=	5800,0	40,1
$6 \dot{Ln}$	=	4200,0	29,1
		14461,5	100,0.

Ein Theil des Lanthans wurde also durch Kalk und Magnesia und ein Theil der Phosphorsäure durch Zinnoxyd verdrängt. Dass das Mineral Ceroxyd und nicht Ceroxydul enthalte, folgt aus dem Umstande, dass der Monazit beim Digeriren mit Salzsäure Chlor entwickelt.

Ich komme jetzt wieder zu der Frage: ob der Monazit Thorerde enthalte? zurück. Oben erwähntes Factum, dass nämlich die zuvor reducirten und in 50 Theilen Wasser gelösten schwefelsauren Monazit-Basen beim Erwärmen dieser Lösung keine schwefelsaure Thorerde absetzten, scheint mir nämlich nicht entscheidend genug die Abwesenheit dieser Erde zu beweisen, wiewohl es das einzige mir bekannte Mittel einer directen Trennung dieser Erde von Ceroxydul und Lanthanerde wäre. Berzelius machte nämlich schon darauf aufmerksam, dass sich die schwefelsaure Thorerde nur dann einigermaassen vollständig beim Erwärmen ihrer Lösung absetze, wenn sie sich in reinem Zustande in Lösung befinde, dass dagegen ihre Ausscheidung durch die Gegenwart anderer schwefelsaurer Salze fast vollständig verhindert werde, indem sie mit denselben in heissem Wasser lösliche Doppelsalze erzeuge.

Glücklicher Weise gewährt der nicht unbeträchtliche Unterschied in den Atomgewichten des Ceroxyduls = 675, des Lanthanoxyds = 700 und der Thorerde = 844,9 ein Mittel, aus der Sättigungs-Capacität eines Gemenges dieser Basen sich wenigstens indirect von der Gegenwart oder der Abwesenheit der Thorerde in einem solchen Gemenge überzeugen zu können.

In dieser Absicht habe ich die in dem Monazite enthaltenen Basen durch Schmelzen dieses Minerals mit Natronhydrat und Auswaschen der geschmolzenen Masse abgeschieden, dieselben in Schwefelsäure gelöst und das schwefelsaure Salz durch gelindes Glühen reducirt. 137,21 Theile dieses geglühten schwefelsauren Salzes gaben 173,00 Theile Schwerspath; sie enthielten also 59,46 Theile Schwefelsäure und 77,75 Theile Monazit-Basen.

Diese Basen bestanden aus:

Ceroxydul	43,34,	welche Schwefelsäure sättigen:	32,178 Th.
Lanthanoxyd	31,79	— — —	22,760 -
Kalk	1,70	— — —	2,388 -
Magnesia	0,92	— — —	1,800 -
Basen:	77,75.	Berechnete Schwefelsäure:	59,126 Th.
		Gefundene Schwefelsäure:	59,460 -
		Differenz:	0,334 Th.

Berechnen wir dagegen, wie viel 77,75 Theile zu Oxydul reducirte Monazit-Basen, wie sie in Kersten's Analyse aufgeführt sind, Schwefelsäure brauchen würden, so erhalten wir folgende Resultate.

Kersten fand in 100 Theilen Monazit:

Ceroxyd 26,00 =	Ceroxydul	24,20
	Lanthanoxyd	23,40
	Thorerde	17,95
	Manganoxydul	1,86
	Kalk	1,68
		69,09.

77,75 Theile würden also bestanden haben aus:

Ceroxydul	27,24,	welche Schwefelsäure sättigen:	20,22 Th.
Lanthanoxyd	26,34	— — —	18,85 -
Thorerde	20,20	— — —	11,97 -
Manganoxydul	2,09	— — —	2,35 -
Kalk	1,88	— — —	2,65 -
Basen:	77,75.	Berechnete Schwefelsäure:	56,040 Th.
		Gefundene Schwefelsäure:	59,460 -
		Differenz:	3,420 Th.

77,75 Theile Monazit-Basen sättigen also 3,42 Theile Schwefelsäure mehr, als diess der Fall sein dürfte, wenn der Monazit die von Kersten angegebene Zusammensetzung hätte; dagegen sättigen sie fast genau so viel Schwefelsäure als die Berechnung ergiebt, wenn man dieser Berechnung die von mir gefundene Zusammensetzung des Monazits zu Grunde legt. Ich halte diess für einen entscheidenden Beweis für das Nichtvorhandensein von Thorerde im Monazit.

7) *Ueber Arseniksinter, ein neues Mineral.*

Der Name *Arseniksinter* bezieht sich auf die tropfsteinartige Entstehung des Minerals und auf seinen vorwaltenden Bestandtheil, die Arseniksäure.

Der Arseniksinter findet sich häufig in den Gruben des Districts von Nertschinsk als Ueberzug auf Beryll, Topas und Bergkrystall.

Seine Farbe ist lichte schmuzig grün, in's Gelbliche und Bräunliche verlaufend.

Er findet sich niemals krystallisirt, sondern stets amorph als tropfsteinartiger Ueberzug auf den erwähnten Mineralien. Es bildet gewöhnlich papierdünne Blätter, seltener compactere Massen, und erscheint dann ungestaltet, durchlöchert, röhrenförmig u. s. f.

Auf der Oberfläche ist er gewöhnlich rauh und mit warzenförmigen Auswüchsen bedeckt.

Auf dem frischen Bruche ist er schimmernd, was sich theils dem Matten, theils dem wenig Glänzenden nähert. Von Wachsglanz. Ausserdem ist der Bruch uneben in's Dichte. An den Kanten stark durchscheinend. Härte des Apatits.

Das Mineral ist nicht sonderlich schwer. Spec. Gewicht wegen poröser Beschaffenheit desselben nicht mit Genauigkeit bestimmbar. Zwischen 2,50 und 3,00.

Im Kolben giebt der Arseniksinter Wasser und färbt sich dabei grau, ohne dabei ein Sublimat von Arsenik oder arseniger Säure zu geben.

Auf Kohle in der innern Flamme erhitzt, schmilzt er zu einer grauen Schlacke unter Entwickelung von Arsenikdämpfen. Gegen Flüsse verhält er sich wie arseniksaures Eisenoxyd. In Säuren, namentlich in Salz- und Salpetersäure, wird er leicht mit gelber Farbe gelöst.

Mit Natronhydrat geschmolzen und gut ausgewaschen, blieben 36,41 Proc. reines Eisenoxyd zurück, welches vor dem Löthrohre keine Spur von Arsenikgehalt zu erkennen gab. In der alkalischen Flüssigkeit fanden sich 48,05 Proc. Arseniksäure ohne Spur von Phosphorsäure oder Schwefelsäure. Durch Glühen verlor das Mineral 15,54 Proc. Wasser. Der Arseniksinter bestand also aus:

Eisenoxyd	36,41
Arseniksäure	48,05
Wasser	15,54
	100,00.

Eine solche Verbindung entspricht der Formel:

$$2\,\dddot{\text{F}}\text{e}_3\,\ddot{\text{A}}\text{s}_3 + \dddot{\text{F}}\text{e}_4\,\ddot{\text{A}}\text{s}_3 + 36\,\dot{\text{H}}.$$

Diese Formel giebt:

		Berechnet.
10 $\dddot{\text{F}}\text{e}$ =	9784,1	36,51
9 $\ddot{\text{A}}\text{s}$ =	12960,7	48,37
36 $\dot{\text{H}}$ =	4050,0	15,12
	26794,8	100,00.

Die Eigenthümlichkeit des Arseniksinters besteht hauptsächlich darin, dass er kein Eisenoxydul enthält. Von diesem Umstande kann man sich leicht überzeugen, wenn man denselben unter Abschluss von Luft glüht und eine abgewogene Menge des auf diese Weise entwässerten Minerals in Salpetersäure löst. Beim Eindampfen dieser Lösung und Ausglühen der zurückbleibenden Salzmasse erhält man genau das Gewicht des angewandten Minerals. Ausserdem geht seine Eigenthümlichkeit auch aus den Proportionen seiner Bestandtheile hervor, wie aus nachstehender Vergleichung der Formeln der natürlichen Verbindung der Arseniksäure mit Eisenoxyd deutlich werden wird. Diese Verbindungen sind nämlich:

Arseniksinter	$= 2\,\dddot{\text{F}}\text{e}_3\,\ddot{\text{A}}\text{s}_3 + \dddot{\text{F}}\text{e}_4\,\ddot{\text{A}}\text{s}_3 + 36\,\dot{\text{H}}.$
Skorodit	$= 3\,\dot{\text{F}}\text{e}_2\,\ddot{\text{A}}\text{s} + 2\,\dddot{\text{F}}\text{e}_3\,\ddot{\text{A}}\text{s}_3 + 36\,\dot{\text{H}}.$
Würfelerz	$= \dot{\text{F}}\text{e}_4\,\ddot{\text{A}}\text{s} + \dddot{\text{F}}\text{e}_4\,\ddot{\text{A}}\text{s}_3 + 24\,\dot{\text{H}}.$
Eisensinter	$= \dddot{\text{F}}\text{e}_3\,\ddot{\text{A}}\text{s}_3 + \dddot{\text{F}}\text{e}_3\,\dddot{\text{S}}_3 + 42\,\dot{\text{H}}.$

8) *Ueber Turgit, ein neues Mineral.*

Der Name *Turgit* stammt vom Flusse Turga, in dessen Nähe sich die berühmten turgiuskischen Kupfergruben ohnweit Bogoslawsk am Ural finden. Der Turgit kommt daselbst in Begleitung von Kupfererzen, namentlich von Kupferblau und Kupfergrün vor. Auch in Gumeschewsk findet sich Turgit; er bildet dort nicht selten das Muttergestein der jener Grube eigenthümlichen schönen Krystalle von Rothkupfererz.

Man scheint den Turgit bisher mit dem Stilpnosiderit oder dem amorphen Eisenoxydhydrat ($\ddot{\bar{F}}e_2\,\dot{\bar{H}}_3$) verwechselt zu haben. Da aber der Turgit viel weniger Wasser enthält und der Formel $\ddot{\bar{F}}e_2\,\dot{\bar{H}}$ entspricht, so müssen diese Mineralien getrennt werden. Uebrigens ist die manchen Arten von Rothkupfererz nahe kommende rothe Farbe des Turgits schon ein auffallendes äusseres Kennzeichen desselben.

Der Turgit bildet derbe Massen mit ebenem, flachmuschligem, mattem Bruch. Er giebt splittrige, scharfkantige Bruchstücke. Undurchsichtig. Farbe braunroth. Farbe des Pulvers braunroth in's Ziegelrothe. Das Mineral nimmt beim Reiben und Ritzen Glanz an. Härte des Apatits. Spec. Gew. 3,54 — 3,74.

Der Turgit besteht hauptsächlich aus Eisenoxyd und Wasser. Beim Lösen in Salzsäure blieben eine geringe Menge Kieselerde und fremdartige Beimengungen ungelöst. Beim Verdunsten der Lösung schied sich eine geringe Menge von Krystallnadeln aus, die sich bei näherer Untersuchung wie Chlorblei verhielten; dieselbe rührte von einer dem Minerale eingesprengten geringen Menge von Bleispath her. Nach dem Ausfällen des Eisenoxyds mit überschüssigem Ammoniak blieb eine Flüssigkeit, welche eine geringe Menge Kupferoxyd enthielt. Als Resultat dieser Untersuchung erhielt man:

Eisenoxyd	85,34,	oder für das reine Mineral
Wasser	5,31	Eisenoxyd 94,15
Kupferoxyd, Bleioxyd	1,85	Wasser 5,85
Ungelöstes und Kieselerde	7,50	100,00.
	100,00.	

Eine solche Verbindung entspricht der Formel:

		Berechnet.
$2\,\ddot{\bar{F}}e$ =	1956,82	94,57
$\dot{\bar{H}}$ =	112,50	5,43
$\ddot{\bar{F}}e_2\,\dot{\bar{H}}$ =	2069,32	100,00.

9) *Ueber die Zusammensetzung des Kieselzinkerzes von Nertschinsk.*

Das Kieselzinkerz findet sich in den Gruben von Nertschinsk in ausgezeichnet grossen und reinen Krystallen, von denen wir übrigens noch keine Analyse besitzen. Ich habe zwei Arten untersucht, die sich noch besonders durch einen auffallenden Unterschied in ihren spec. Gewichten bemerkbar machten.

Die eine Abänderung *a* bestand aus grossen starken Krystallen, die auf Galmey aufgewachsen waren. Spec. Gew. 3,871. Die andere Art *b* bestand aus papierdünnen Krystallen. Dieselben waren nach allen Richtungen durcheinander gewachsen und bildeten dadurch eine schwammartige, poröse, leichte Masse. Spec. Gew. 3,435.

Die Analysen, die übrigens nach bekannten Methoden ausgeführt wurden und sonst nichts Bemerkenswerthes darboten, gaben folgende Resultate:

	a.	*b.*
Zinkoxyd	62,85	65,66
Kieselerde	25,38	25,96
Wasser	9,07	8,38
Bleioxyd	2,70	0,00
	100,00	100,00.

Beide Arten waren also $\dot{Zn}_3 \dddot{Si} + 2\dot{H}$. In *a* war etwas Zinkoxyd durch Bleioxyd ersetzt. Es existiren also 3 verschiedene Arten von Kieselzinkerz, die sich durch abweichenden Wassergehalt unterscheiden, nämlich:

Kieselzinkerz von Retzbanya = $\dot{Zn}_3 \dddot{Si} + \dot{H}$
Kieselzinkerz von Limburg = $2\dot{Zn}_3 \dddot{Si} + 3\dot{H}$
Kieselzinkerz von Nertschinsk, dem Breisgau und von Leadhills = $\dot{Zn}_3 \dddot{Si} + 2\dot{H}$.

XVI.
Ueber den Zucker.

Von

Schützenbach.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Série. Juin* 1844. *T. XI.*)

Der ausländische wie der einheimische Rohzucker enthalten mehr krystallisirten reinen Zucker (*sucre raffiné royal*), als man durch die in den Raffinerien allgemein bekannten und angewandten Mittel gewinnt.

Die Differenz zwischen der in dem Rohzucker enthaltenen Menge reinen Zuckers und der, welche man als Raffinadezucker durch die am vortheilhaftesten eingerichteten Vorrichtungen erhält, beträgt 5 bis 10 Proc. und sogar darüber.

Dasselbe ist mit dem auf verschiedenen Wegen aus der Runkelrübe und dem Zuckerrohre ausgezogenen Safte der Fall. Gewiss ist es wichtig, die Ursache der so starken Werthverminderung eines kostbaren Productes aufzusuchen, und wir finden dieselbe in der Verwandlung einer grossen Menge krystallisirbaren Zuckers in unkrystallisirbaren oder Sirup.

Diese Umwandlung muss man zuschreiben: 1) Der Einwirkung der zu sehr verlängerten und zu oft wiederholten Kochungen, welchen man die Zuckerlösungen, gemengt mit einer mehr oder weniger beträchtlichen Menge Schleim, unterwirft, dessen Gegenwart während des Kochens auf den krystallisirbaren Zucker wie ein ansteckendes Princip wirkt, indem er die Beweglichkeit der Lösung während des Kochens vermindert und so die Berührung der Substanz mit den heissen Wandungen des Gefässes verlängert.

2) Dem langsamen Gange der Arbeit, welcher eine theilweise Gährung der Zuckerlösungen und in Folge dessen die Umwandlung eines grösseren oder geringeren Theiles krystallisirbaren Zuckers in Sirup herbeiführt und begünstigt.

3) Der überflüssigen Anwendung stickstoffhaltiger Stoffe, wie Ochsenblut, unnöthiger Weise als Klärmittel angewandt, dessen Gegenwart auf die zuckerhaltige Lösung als Gährungsmittel wirkt.

4) Dem Verluste von Zuckersubstanz, welchen eine sehr grosse Menge Schaum bewirkt, der durch diese fehlerhaften Klärmittel entsteht; dieser Schaum wird gewöhnlich wiederholten Wäschen unterworfen, welche sehr kostspielig sind und nichtsdestoweniger unvollkommen bleiben.

5) Der Anwendung von Formen aus gebrannter Erde, welche beim jedesmaligen Gebrauche eine gewisse Menge Zucker absorbiren, die sich nur durch die Wäsche mit Wasser verliert, der man die Formen unterwerfen muss, bevor man sich derselben auf's Neue bedienen kann.

6) Dem Decken des Zuckers als Bleichmittel; der am besten ausgewaschene Thon, welchen man zu diesem Zwecke anwendet, enthält mehr oder weniger organische verdorbene Stoffe; das Wasser des Thones wird frei, tritt mit dem Zucker der Oberfläche der Form in Berührung und bildet so eine Zuckerlösung, welche theilweise wieder zurücktritt und sich mit dem, dem Einflusse der Luft ausgesetzten Thonteige mengt; es finden sich daher hier alle Umstände vereinigt, welche die Gährung und Zersetzung einer zuckerhaltigen Flüssigkeit begünstigen und die vollkommene Zersetzung der ganzen Menge krystallisirbaren Zuckers herbeiführen, welche durch den zur Deckung benutzten Zucker absorbirt wurde; endlich nimmt man auch beim Abnehmen des Thones eine geringe Menge Zucker mit weg, welche gleichfalls verloren ist.

7) Dem gezwungenen Preisgeben eines Theiles krystallisirbaren Zuckers, welches durch die Unmöglichkeit herbeigeführt wird, die letzten Theilchen des mit dem unkrystallisirbaren Zucker vermengten krystallisirbaren Zuckers durch die bisher gewöhnlich angewandten Mittel zu gewinnen.

Vermeidet man diese Ursachen des Verlustes und der Verwandlung des krystallisirten oder krystallisirbaren Zuckers, so erhält man bei der Arbeit im Grossen, in Gestalt von Raffinade erster Qualität (*sucre royal*), bis auf ungefähr ein halb oder höchstens *ein* Procent, die Gesammtmenge des krystallisirten oder krystallisirbaren Zuckers, die die chemische Analyse anzeigt und die in dem ausländischen oder einheimischen Rohzucker oder in dem aus dem Rohre oder der Runkelrübe gewonnenen Safte enthalten ist.

Zu diesem Zwecke muss man 1) bei der Darstellung von Raffinade Zuckerlösungen, welche mehr oder weniger noch Schleim enthalten können, nicht unnöthiger Weise dem Kochen unterwerfen, ohne die rohe Masse vorher durch andere Mittel gereinigt zu haben;

2) die Kochungen der schleimigen Zuckerlösungen so vornehmen, dass der krystallisirbare Zucker, welchen sie enthalten, nicht verändert wird, das heisst, so dass in der gekochten Masse wenigstens noch 22 oder 24 Procent Wasser enthalten bleiben;

3) so viel als möglich die Zahl der absolut nöthigen Kochungen beschränken und den grösseren Theil des krystallisirbaren Zuckers durch Anwendung neuer Extractionsmittel in Gestalt von Krystallen zu erhalten suchen;

4) die Trennung des Sirups von den schon gebildeten Krystallen möglichst beschleunigen, um der Gährung weniger Gelegenheit zu geben;

5) die Anwendung jedes stickstoffhaltigen Stoffes als Klärmittel vermeiden und das vollkommene Abklären der zuckerhaltigen Flüssigkeiten durch andere Mittel bewirken;

6) die Formen aus gebranntem Thon durch Metallformen und das Bleichen mittelst des Deckens durch das Bleichen mittelst Klären ersetzen;

7) alle Umstände bestmöglichst zu vereinigen suchen, welche geeignet sind, die Krystallbildung in den Massen zu begünstigen, welche durch frühere Krystallisationen schon arm und unfähig geworden sind, unter den gewöhnlichen Umständen noch Krystalle zu liefern.

Die neue, seit sechs Monaten in einigen inländischen Fabriken und Zuckerraffinerien eingeführte Arbeitsmethode liefert die Mittel, sich nach den so eben angeführten Regeln zu richten.

Um den Rohzuckern ihren Gesammtgehalt an krystallisirbarem Zucker in Gestalt von *sucre royal* zu entziehen, verfährt man folgendermaassen:

Man beginnt damit, den Sirup, mit welchem die Krystalle des Rohzuckers verunreinigt sind, oder mit welchem vielmehr die krystallisirte und pulverisirte Masse gemengt ist, zu entfernen.

Ausländische Zucker, wie sie auf den europäischen Märkten verkauft werden, enthalten nur sehr selten wohl erhaltene Krystalle; sie sind fast immer entweder durch das Mahlen oder durch das Lagern und den Transport in kaum fühlbares Pulver verwandelt. Man muss daher damit beginnen, die Krystalle wieder zu bilden, damit man sie waschen kann; denn die Entfernung des Sirups muss hauptsächlich durch die Wäsche und nicht durch wiederholte Kochungen geschehen.

Man stellt die Krystalle wieder her, indem man sie in einer Quantität Sirup von entsprechender Qualität löst, welcher bei regelmässig geleiteter Arbeit immer in hinreichender Menge vorhanden ist.

Diese Auflösung geschieht stets bei einer Temperatur unter 80° R. und indem man die Masse beständig umrührt, damit jede Veränderung der krystallisirbaren Masse durch die Einwirkung der Hitze unmöglich gemacht wird.

Wenn die Lösung vollendet ist, bringt man die Masse in ein Krystallisationsgefäss.

Diese Krystallisationsgefässe müssen in Allem, was ihre Grössenverhältnisse etc. anlangt, alle Bedingungen vereinigen, welche geeignet sind, eine regelmässige Krystallbildung zu begünstigen und herbeizuführen, um die Wäsche, welche gleich darauf folgt, zu erleichtern.

Nachdem sich die Krystalle in mehr oder weniger kurzer Zeit gebildet haben, bringt man die Masse in sogenannte Reinigungskästen (*caisses d'épuration*), Gefässe, welche das Abtropfen des grünen Sirups und den Durchgang des Sirups, dessen man sich zur Wäsche der Krystalle bedient, ganz ausnehmend erleichtern.

Die Grössenverhältnisse dieser Kästen sind derartig, dass sie die Handhabung ganz besonders erleichtern. Sie sind länger und breiter als hoch; den Boden bildet ein besonderes Gitterwerk, welches dem stärksten Drucke, welchen das Anlegen der Krystalle hervorbringen kann, widersteht, ohne dass sich dadurch die Zwischenräume verstopfen (ein wichtiger Umstand, ohne welchen es unmöglich wäre, Nutzen daraus zu ziehen).

Die gewöhnlichen Formen derselben Grösse haben ungefähr eine Höhe von 66 bis 82 Centimetern, während sich die Krystalle *in den Kästen* nur 21 Centimeter hoch absetzen, was der vierte

oder nur der fünfte Theil der Höhe der Krystallschicht in einer gewöhnlichen Form sein mag.

Es ist daher augenscheinlich, dass, wenn man die Formen vergleicht, das Abtropfen des grünen Sirups und der Durchgang des als Deckung angewandten Klärmittels durch eine durchseihende Oberfläche, welche vierzig bis funfzig Mal grösser ist, während die zu durchdringende Schicht von Krystallen nur das Fünftel oder höchstens das Viertel der Höhe der Krystallschicht in den gewöhnlichen Formen beträgt, ungemein erleichtert und beschleunigt werden muss. Die Möglichkeit, mit Erfolg die fortgesetzte Klärung anzuwenden, das heisst, die wiederholte Anwendung derselben Klärmittel als Deckung, verdankt man allein den Dimensionen der Reinigungskästen, den Eigenthümlichkeiten des Gitterwerkes und der regelmässigen Krystallbildung.

Durch die fortgesetzte Klärung gewinnt man fast $\frac{4}{5}$ des in den Klärmitteln enthaltenen krystallisirbaren Zuckers, blos indem man die Wäsche der Krystalle bewirkt, und diess ganz allein durch die freiwillige Verdampfung des Wassers, welche durch die Gestalt der Kästen, die der Luft eine grosse Oberfläche bieten, erleichtert wird.

Auf diese Art bewirkt man die Wäsche und das Bleichen der Krystalle mit sehr wenig Kosten, da man fast der gesammten Kochungen der Decksirupe überhoben ist, welche man bei dem gewöhnlichen Verfahren vornimmt, um den krystallisirbaren Stoff zu gewinnen.

Nur diese Umstände erlauben es (nach Abzug des angewandten Klärmittels), in dem Zeitraume von drei Tagen, ohne eine Kochung zu Hülfe zu nehmen, und mit Heizungs- und Handarbeitslohn, welche kaum erwähnt zu werden verdienen, 75 bis 80 Proc. gereinigten weissen Zucker aus ausländischem oder einheimischem Zucker von der sogenannten guten vierten Qualität zu gewinnen, während man auf den gewöhnlichen Wegen nach Tragung der Kosten und des durch eine Kochung verursachten Verlustes an Substanz daraus nur 55 bis 60 Procent in zehn bis zwölf Tagen durch das Klären, oder in 25 bis 30 Tagen durch das Decken erhält.

Nachdem man in drei Tagen, wie ich eben erwähnte, 75 bis 80 Proc. erhalten hat, befindet sich der Ueberschuss von 10 bis 15 Proc. des reinen Zuckers, welcher in Arbeit bleibt, in dem

nun zur Umwandlung einer andern Partie Rohzucker zu unrein gewordenen Sirup. Man gewinnt ihn jedoch daraus in Gestalt von reinem Zucker, wenn man ganz den schon gegebenen Regeln folgt, das heisst, wenn man die Kochung nur so weit treibt, dass in der gekochten Masse noch 22 bis 24 Procent Wasser zurückbleiben, und lässt dieselbe dann in Gefässen krystallisiren, welche geeignet sind, lange genug eine ziemlich hohe Temperatur zusammen zu halten, damit sich regelmässige, grosse und harte Krystalle bilden.

Auf die Krystallisation folgt das Abtropfen des grünen Sirups und die Wäsche der Krystalle mittelst fortgesetzter Klärung, wie weiter oben mitgetheilt wurde.

Der grüne Sirup, welcher nur noch eine Mutterlauge darstellt, deren krystallisirbare Stoffe beinahe erschöpft und welcher viel fremde Stoffe beigemengt sind, wird noch einmal auf dieselbe Art gekocht, worauf man ihn in grosse Cisternen füllt, in welchen die Krystallisation vor sich geht.

Um aus einem schon gekochten Sirup, der durch frühere Krystallisationen fast erschöpft und mit einem ziemlichen Antheil schleimiger Stoffe gemengt ist, noch regelmässige Krystalle zu erhalten, ist es unerlässlich, ihn noch einige Zeit in einer mehr oder weniger erhöhten Temperatur zu erhalten. Er enthält ungefähr nur noch ein Dreissigstel des krystallisirbaren Stoffes des in Arbeit genommenen Rohzuckers, während er noch alle Unreinigkeiten desselben enthält. Die Beschaffenheit eines solchen zu stark concentrirten und dem Einflusse einer niedern Temperatur ausgesetzten Sirups gestattet den krystallisirbaren Zuckeratomen nicht, sich zu nähern und Krystalle zu bilden; sie bleiben wie verloren in der Masse, welche alsdann wie Vogelleim aussieht, und wenn sich später, von vortheilhaften Umständen begünstigt, noch Krystalle bilden, so bleiben dieselben so klein, dass der Fabricant sie nicht gewinnen kann. Aus diesem Grunde nimmt man, um Sirupe krystallisiren zu machen, welche, in Formen oder andere kleine Gefässe gefüllt, nichts mehr geben würden, seine Zuflucht zu in die Erde eingegrabenen und vor dem Einflusse der Luft geschützten Cisternen.

Nach der Krystallisation nimmt man die Masse wieder aus den Cisternen, füllt sie in Kästen, lässt den grünen Sirup abtropfen

und unterwirft alsdann die erhaltenen Krystalle der Wäsche, wie ich schon weiter oben beschrieben habe.

Die aus- und inländischen Rohzucker, deren Krystalle genügend erhalten worden sind, werden sogleich der Reinigung durch das einzige Mittel, die fortgesetzte Klärung, ohne vorheriges Umbilden der Krystalle unterworfen. Bei dem Processe der Reinigung erhält man alsdann keine grünen Sirupe, und die Decksirupe, schon zu erschöpft von krystallisirbaren Stoffen und zu unrein, um noch anderweitig mit Nutzen zur Klärung verwandt werden zu können, werden eben so wie der grüne Sirup der Zucker behandelt, deren Krystalle man umkrystallisirt hat.

Man unterwirft dem Raffiniren eigentlich nur vorher gereinigten Zucker, dessen Qualität der der besten Deckzucker (*sucres terrés*) der Colonien gleichkommt.

Nachdem der anfangs in dem Rohzucker enthaltene Schleim gänzlich ausgeschieden ist, wird der Process des Raffinirens, oder deutlicher gesagt, die Umwandlung des schon gereinigten Zuckers in Brode, wie sie der Handel verlangt, ungemein einfach und leicht mit bestem Erfolge auszuführen.

Folgendes ist der Weg, den man einschlägt: Man löst den gereinigten Zucker in passender Dichtigkeit in Wasser auf, erhitzt diese Lösung bis zum Sieden, filtrirt sie alsdann durch eine hohe Schicht Beinschwarz in Körnern, um den in der Flüssigkeit schwebenden Staub zu entfernen. Der Sirup wird, nachdem er vollkommen klar geworden ist, ohne dass er dem Processe, welchen man gewöhnlich Klärung (*clarification*) nennt, unterworfen wurde, wie gewöhnlich gekocht, was man ohne Gefahr einer Veränderung thun kann, da die Flüssigkeit keinen Schleim mehr enthält. Nachdem das Kochen beendet ist, bildet man das Korn in dem Wärmeofen, wenn man im luftleeren Raume kocht, oder in dem Kühlkessel, wenn man unter atmosphärischem Drucke kochte, und füllt wie gewöhnlich bei passender Temperatur.

Man füllt nicht in Formen von gebranntem Thon, sondern in Formen von Eisenblech, welche mit einem sehr glatten, der Einwirkung der Hitze widerstehenden und am Eisenbleche festhaftenden Firniss überzogen sind.

In Bezug auf das Abtropfen des grünen Sirups und das Abschaben behandelt man die Brode wie gewöhnlich; um jedoch das vollkommene *Bleichen zu* bewerkstelligen, deckt man nicht mit

feuchtem Thon, sondern mit farblosem Klärsel (*clairce*), welches weiter nichts als eine kalt gesättigte Lösung von vollkommen reinem Zucker in reinem Wasser ist.

Die Vorurtheile gegen die Anwendung des Klärsels zum Bleichen des Zuckers sind unbegreiflich; denn deckt man die Brode mit feuchtem Thone, so geschieht das Bleichen eben so durch das Klärsel, das sich mittelst des Wassers, welches den Thon verlässt und sich auf seinem Durchgange durch die erste Schicht Zucker sättigt, bildet. Es ist nur der Unterschied, dass sich in diesem Falle die gesättigte Zuckerlösung in der Form unter sehr schädlichen Bedingungen bildet, und dass man im andern Falle das Klärsel ausserhalb der Form unter den bestmöglichsten Bedingungen darstellt.

Die Krystallisation, das Abtropfen des grünen Sirups, die Klärungen und die hinreichende Abtropfung des Decksirups und die Plamottage sind in sieben oder acht Tagen geschehen; alsdann holt (*loche*) man die Brode, schneidet die noch feuchten Spitzen ab und bildet mittelst einer sehr einfachen Maschine neue; man kehrt die Brode um, lässt sie in dieser Stellung 24 Stunden, alsdann trocknet man sie in 3 oder 4 Tagen in einer Trockenkammer mittelst eines sehr starken Luftstromes, dessen Temperatur aber niemals 35° R. übersteigen darf, und diese Temperatur wendet man nur erst während der letzten 24 Stunden an.

Der ganze Raffinationsprocess, von dem Augenblicke an, wo der gereinigte Zucker aufgelöst wird, bis zum Einpacken in Papier, wird regelmässig im Zeitraume von 14 bis 15 Tagen vollendet.

Das einzige Product dieser Arbeit ist, wenn sie gut geleitet wird, was die Weisse und Reinheit des Productes anlangt, immer und unveränderlich Raffinadezucker erster Qualität, gewöhnlich *sucre royal* genannt. Die Bildung des Kornes, welches das Publicum bald klein, bald gross verlangt, hängt von der Geschicklichkeit des Arbeiters ab, welchen man dazu anstellt.

Der grüne Sirup wird als Klärsel verwandt, um den Zucker in den Kästen zu reinigen. Er setzt darin, wie man sich überzeugt hat, fast seinen ganzen Gehalt an krystallisirbarer Masse ab, und man verwendet ihn sogleich in Gestalt von gereinigtem Zucker, welche er angenommen hat, bei dem Raffinirprocesse.

Diess ist der Grund, warum man nach dieser Methode keine andere Qualität Raffinadezucker als *sucre royal* producirt, indem

man dabei den grösseren Theil der gewöhnlichen Kosten und alle jene fast unendlichen geringeren Producte, welche die bisher befolgte Methode bedingt, und zwar ohne sich neue Kosten zu verursachen, vermeidet.

Der auf den gewöhnlichen Wegen in den Zustand von Klärsel oder Kochsirup verwandelte Saft des Zuckerrohres oder der Runkelrübe muss einer Kochung unterworfen werden, welche noch 22 bis 24 Proc. Wasser in der Masse zurücklässt, damit jede Veränderung durch die Einwirkung der erhöhten Wärme vermieden werde.

Die gekochte Masse wird in Krystallisationsgefässe von mindestens 8 bis 10 Hectolitern Gehalt gefüllt.

In Allem, was das Körnen und die Wäsche betrifft, befolgt man den weiter oben, bei Erwähnung der Umbildung des Kornes der Rohzucker angegebenen Weg.

Die grünen Sirupe werden wie die Kochsirupe behandelt. Ueber die Verwendung der Decksirupe habe ich weiter oben gehandelt, als ich von dem Reinigungsprocesse des Rohzuckers sprach. Im Allgemeinen verfolgt man zu Erschöpfung der Sirupe den bei derselben Gelegenheit angegebenen Weg.

Man erhält den reinen Zucker ersten Anschusses, von dem Momente des Auspressens des Zuckerrohres oder der Runkelrübe an in vier Tagen, den zweiten Anschuss zwei Tage später, und den achten oder neunten Tag den dritten Anschuss; folglich in neun Tagen drei Viertel der Gesammtmenge des im Zuckerrohr- oder Runkelrübensafte enthaltenen darstellbaren Zuckers.

Weiter oben hat man gesehen, dass es 14 bis 15 Tage bedarf, um den reinen Zucker in Brode von *sucre royal*, welche für den Handel fertig sind, umzubilden.

Die Kosten keines Theiles der Arbeit sind durch die neue Arbeitsmethode vermehrt, sie haben sich im Gegentheil in mancher Hinsicht vermindert.

Das Gewicht des Productes bleibt mindestens dasselbe; aber an der Stelle ordinären Rohzuckers erhält man Raffinadezucker erster Qualität.

Folglich erhält man mittelst der neuen Arbeitsmethode mit weniger Kosten eine grössere Menge des Productes von höherem Werthe, als wenn man dem gewöhnlichen und bis heute allgemein benutzten Wege folgt.

XVII.

Ueber die Wirkung des Zuckers in der Nahrung der körnerfressenden Thiere.

Von

Felix Letellier.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Série. Juin* 1844. *T. XI.*)

Vor einiger Zeit legte der Arzt und bekannte Physiolog Chossat in Genf der Academie eine Abhandlung vor, welche, wenn die Versuche in derselben sich bestätigen sollten, eine der jetzt am meisten bestrittenen Fragen löst; ich meine die der Fettbildung.

Der Verfasser schliesst, dass, in Folge der Anwendung von Zucker, Fettbildung stattfindet.

Da mir jedoch die zu diesem wichtigen Schlusse führenden Versuche, so gewissenhaft und gut sie ausgeführt sind, in ihren Resultaten nicht klar genug schienen, so unternahm ich eine Reihenfolge gleichartiger Versuche und bestrebte mich, die Untersuchung so genau als nur möglich durchzuführen.

Die Untersuchung Chossat's erstreckte sich über dreizehn Tauben und vier Turteltauben.

Alle diese Vögel empfingen die ganze Dauer der Untersuchung hindurch, welche sich mit dem Tode endigte, täglich eine Quantität Zucker, entsprechend der, welcher sie an Getreide ohne Verlust an ihrem Gewichte bedurft hätten. Diese Quantität ist für die Tauben 29,8 Gr. und für die Turteltauben 14,2 Gr.

Ich bemerke hier den wichtigen Umstand, dass neun dieser Thiere während der Untersuchung des Getränkes beraubt waren.

Die mittlere Lebensdauer der Tauben war nur vier Tage, die der Turteltauben acht Tage.

Das sichtbare Fett bestimmte Chossat folgendermaassen. Bei der einen Hälfte der Fälle wog er die Haut mit dem daran befindlichen Fette und dem, welches er durch die Section erhielt, und gab das erhaltene Gewicht an; bei der andern Hälfte begnügte er sich, dasselbe nach einfachem Anschauen zu schätzen.

Das Fett variirte bei sieben der mit Zucker gefütterten Tauben zwischen 31 bis 68 Grm. Im Mittel 48 Grm. Chossat stellte es im Normalzustande auf 58 fest.

Ich muss bemerken, dass allen diesen Tauben das Wasser entzogen worden war, und dieser Umstand hatte vorzüglich ihre Lebensdauer abgekürzt.

Unter den Tauben, welche nach Bedarf Wasser gehabt haben, zeigte die, welche am längsten (zwölf Tage) lebte, kein Fett.

Bei einer andern ist es nicht angegeben; bei einer dritten ist eine geringe Menge bemerkt; bei den beiden letzten endlich, welche acht und neun Tage lebten, findet man folgende Bemerkungen: mit Fett ziemlich beladenes Netz, mit Fett beladenes Netz.

Das Leben der Turteltauben dauerte bei zwei Versuchen elf und ein halb und sechzehn Tage. Bei einer dritten Turteltaube dauerte es nur sechzehn Stunden; bei derselben ist bemerkt, dass sie eine ziemlich grosse Menge Fett enthielt. Es ist hier augenscheinlich, dass diess Fett dasselbe war, welches das Thier vier und zwanzig Stunden vorher enthielt. Bei den drei übrigen wurde das Fett einmal durch das Gewicht bestimmt, welches 32,3 Grm. ergab, und beide andere Male begnügte man sich damit, es blos einfach abzuschätzen und das Verhältniss desselben durch folgende Worte auszudrücken: mässige Menge, vollkommen erhaltenes Fett.

Es ist leicht, diese Daten zu bestreiten. Ohne von der Art und Weise der Schätzung zu sprechen, kann man einwenden, dass die sieben des Wassers beraubten Tauben zu wenig Tage lebten, um uns zu berechtigen, das sichtbare Fett der Zuckerfütterung zuzuschreiben.

Nach den oben angegebenen Thatsachen scheint mir der einzige zulässige Schluss der zu sein, dass in gewissen Fällen nach dem Tode noch eine bemerkenswerthe Menge Fett vorhanden ist. Mehrere Naturforscher hatten schon auf dieses Vorhandensein von sichtbarem Fett bei ausschliessend mit stärkemehl-, zucker- oder gummiartigen Substanzen gefütterten Thieren aufmerksam gemacht. Tiedemann und Gmelin fanden es in ziemlich *beträchtlicher Quantität* in drei auf diese drei verschiedenen Arten ernährten Gänsen. Chossat selbst führt in seiner Abhandlung die Untersuchung von Macaire und Marcet

an, welche, nachdem sie einen Hammel ausschliessend mit Zucker ernährt, in demselben Fett gefunden hatten.

Dieses Fett, welches man so beim Tode findet, ist der Rest desjenigen, welches vor dem Versuche vorhanden war. Die gefundene Menge ist viel grösser, als wenn die Thiere durch Mangel an Nahrung an Entkräftung sterben, wo fast gar kein Fett gefunden wird, weil das Thier, seiner Nahrungsmittel beraubt, zur Erhaltung seiner Wärme genöthigt ist, seine eigne Substanz und vorzüglich sein Fett aufzuzehren.

Ich glaube nicht, dass man eine andere Erklärung aufstellen kann.

Jetzt werde ich meine Versuche und die Resultate, welche mir dieselben lieferten, angeben.

Aus zwei Gründen habe ich die Versuche ausschliessend mit Turteltauben vorgenommen. Nach Chossat's Meinung lieferten erstens diese Vögel die günstigsten Resultate, und dann war bei den Turteltauben auf dem Wege, welchen ich anwandte, die Menge Fett leichter zu bestimmen, da sie ein viel geringeres Gewicht und Volumen als die Tauben haben.

Den Vögeln, welche ich mit Zucker fütterte, habe ich das Getränk nicht entzogen, weil nach Chossat's Erfahrungen die Thiere, welchen das Wasser vorenthalten worden war, weniger lange gelebt und täglich viel bedeutender verloren hatten als die, welche man an Entkräftung sterben liess. Der Zucker hatte also unter diesen Umständen als tödtende Substanz gewirkt, anstatt die Eigenschaften eines Nahrungsmittels zu zeigen, welches, wenngleich nicht hinreichend, doch die Dauer des Lebens verlängert und den täglichen Verlust vermindert.

Ueberdiess würde ich, wie der Verfasser erwähnter Abhandlung, durch die kurze Lebensdauer zu entscheiden verhindert worden sein, ob das beim Tode gefundene Fett früher vorhanden war, oder sich erst unter dem Einflusse der Ernährung mit Zucker gebildet hatte.

Ich nahm, wie auch Chossat gethan hatte, Rohrzucker, welchen ich pulverisirte, mit einer entsprechenden Menge Wasser anfeuchtete und so zu Massen vereinigte, welche sich leicht beibringen liessen.

Ich fütterte täglich 13 bis 16 Grm. und sie hielten diess im Allgemeinen gut aus. Es fanden einige Erbrechungen statt. Die

Ausleerung, meistens gemässigt, war bei einem der Vögel ungemein reichlich.

Das Fett wurde folgendermaassen abgetrennt: Die Haut wurde mit dem daran befindlichen Fette durch die Zergliederung abgetrennt. Ich vereinigte diess mit dem im Unterleibe u. s. w. gefundenen Fette, und wenn es ziemlich viel zu sein schien, so zog ich sogleich einen grossen Theil durch das Ausschmelzen im Wasserbade aus. Der Rückstand wurde hierauf bis zur vollkommenen Erschöpfung einer mehrmaligen Digestion mit Aether unterworfen.

Nach der im Wasserbade geschehenen vollkommenen Abdampfung des Aethers und Wassers wog ich.

Die übrigen Theile des Thieres wurden alsdann in Stücke geschnitten, bei 100° getrocknet und, wie oben erwähnt, der Digestion mit Aether unterworfen. Ich endigte damit, sie nach vorhergegangener Austrocknung zu pulverisiren, und dieselbe Behandlung zu wiederholen.

Um ziemlich sichere Resultate zu erhalten, war es nöthig, vorher die mittlere Menge Fett, welche die Turteltauben unter dem Einflusse einer Normalfütterung enthalten konnten, eben so wie die Abweichungen der Menge zu bestimmen.

Hierzu verwandte ich sieben Turteltauben. Alle waren eine Zeit lang mit Hirse gefüttert worden, um sich ihrer Gesundheit zu versichern. In der Tabelle No. I wird man die durch diese Tauben erhaltenen Fettverhältnisse, so wie einige andere Angaben finden.

Tabelle No. I. — Turteltauben mit Normaldiät.

Nummern der Versuche.	Gewichte des Körpers.		Von Natur vorhandenes Fett.	
	Mit den Federn.	Ohne die Federn.	In Grammen.	Nach Verhältniss.
	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.
1	139,2	127,9	13,0	0,102
2	134,8	125,0	17,3	0,138
3	154,2	143,8	17,7	0,123
4	165,4	150,0	19,2	0,128
5	142,7	135,1	21,5	0,159
6	179,5	165,8	24,2	0,145
7	168,4	154,6	33,3	0,215
Mittel	154,9	143,2	20,88	0,1585.

Aus dieser Tabelle ersieht man, wie das Fett in seinen Verhältnissen variirt hat. Eben so weicht das Minimum, welches 10 Proc. ist, um mehr als die Hälfte vom Maximum 21 Proc. ab. Das Mittel ist 15,85 Proc. Wir wollen uns nun mit den Resultaten beschäftigen, welche die ausschliessend mit Zucker gefütterten Turteltauben liefern. Sie sind in der Tabelle No. 2 verzeichnet.

Man bemerkt in dieser Tabelle auch zwei Versuche mit Entziehung der Nahrungsmittel, und drei Versuche, welche sich auf die Ernährung mittelst eines fetten Körpers beziehen. Von diesen wird später die Rede sein.

Beim Beginn des sechsten Tages änderte ich die Fütterungsart von zweien unter den sieben mit Zucker gefütterten Turteltauben ab. Ich reducirte ihre tägliche Zuckerration auf 10 Grm. und fügte 12 Grm. geronnenes Eiweiss hinzu. Durch diesen Zusatz hoffte ich die mästende Einwirkung des Zuckers leichter zu beweisen, da vermittelst einer stickstoffhaltigen Substanz ihre Ernährungsweise weniger von der gewöhnlichen abweichen würde.

Die Tabelle zeigt, dass diess nicht der Fall gewesen ist. Es ist wahr, dass das Leben länger erhalten wurde; die täglichen Verluste sind geringer gewesen; dennoch aber war beim Tode nur ein schwaches Fettverhältniss vorhanden.

Von den fünf anderen Turteltauben, deren Nahrungsweise nicht verändert wurde, lieferten zwei die geringsten Mengen Fett; eine andere eine Quantität, welche nahe an zwei Drittel geringer als das Mittel war; eine vierte blieb noch sehr bedeutend darunter; die fünfte endlich erreichte dieses Mittel nicht.

Um die Verschiedenheit der Resultate besser hervorzuheben, stelle ich die durch die Turteltauben bei der Normalfütterung und bei der Zuckerfütterung erhaltenen Mengen Fett neben einander.

Normalfütterung. Proc. Fett in runden Zahlen.	Zuckerfütterung. Proc. Fett in runden Zahlen.	
10	3	mit Eiweisszusatz
12	4	
13	3	ohne Eiweisszusatz
14	3	
15	6	
16	10	
21	15	
Mittel 15,8	6,3.	

Diese Resultate erklären sich selbst.

Augenscheinlich hat während der Zuckerfütterung keine ettbildung stattgefunden. Der Zucker hat beim Respirationsste nur dazu beigetragen, die thierische Wärme zu unterhalten nd das in Reserve Gehaltene zu sparen.

Der Beweis dessen, was ich eben gesagt, ist übrigens leicht u führen. Man lasse eine Turteltaube mehrere Stunden unter iner Glocke athmen, in welcher sich die Luft fortwährend rasch ittelst eines Aspirators erneuert, und fange die gebildete Kohnsäure auf, so wird man einen grossen Unterschied in der lenge des verbrannten Kohlenstoffes finden, je nachdem diese urteltaube einige Tage der Nahrung beraubt war, oder die leiche Anzahl Tage mit einem unzulänglichen Nahrungsmittel, ie Zucker, Butter u. s. w. ernährt wurde.

Die Versuche, welche ich jetzt anführen will, wurden mittelst nes im Laboratorium von Boussingault aufgestellten Appaites gemacht, um die Menge des durch eine Turteltaube im Noralzustande und im Zustande der Entkräftung verbrannten Kohnstoffes zu bestimmen. Ich bediente mich dieses Apparats zur estimmung der unter dem Einflusse der Zuckerernährung und utterernährung gebildeten Kohlensäure.

Zwei Turteltauben von demselben Gewichte (185,0 Grm.) urden mit Hirse ernährt und konnten fressen so viel sie wollten. ei mehreren Versuchen lieferten sie täglich fast ganz gleiche engen Kohlensäure. Diese Menge belief sich im Durchschnitt ündlich auf 0,852 Grm., welche 0,232 Kohlenstoff enthielten.

Einer dieser Turteltauben entzog ich sieben Tage lang das Futter und brachte sie den Tag über verschiedene Male unter die Glocke. Sie gab im Durchschnitt stündlich 0,429 Grm. Kohlensäure, welches 0,117 Grm. Kohlenstoff entspricht. Daraus ergiebt sich, dass sie also fast die Hälfte weniger Kohlenstoff als in ihrem Normalzustande verbrannt hatte.

Eine andere Turteltaube, welche seit drei Tagen mit Zucker ernährt worden war, gab 0,715 Grm. Kohlensäure, welche 0,195 Grm. Kohlenstoff enthält.

Von zwei Turteltauben, welche seit fünf und sechs Tagen mit Butter ernährt worden waren, lieferte die erstere: 0,623 Gr. Kohlensäure, entsprechend 0,169 Gr. Kohlenstoff; die zweite 0,548 Gr. Kohlensäure, enthaltend 0,149 Gr. Kohlenstoff.

Diese Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Bei dem Versuche verwandte Thiere.	Anfangsgewicht.	Während des Tages stündlich erzeugte Kohlensäure.	Stündlich verbrannter Kohlenstoff.
	Gr.	Gr.	Gr.
Normalnahrung	185,0	0,852	0,232
Mit Entziehung der Nahrungsmittel	185,0	0,429	0,117
Zuckernahrung	150,0	0,715	0,195
Butternahrung No. 1.	185,2	0,623	0,169
— No. 2.	157,2	0,548	0,149.

Hieraus sieht man, dass die Vögel, welche mit Zucker und Butter ernährt wurden, in Bezug auf Kohlensäureentwickelung zwischen die, welche regelmässig, und die, welche gar nicht gefüttert wurden, zu stellen sind. Es mag sich diess ungefähr so verhalten. Während die mit Zucker ernährte Turteltaube, in Bezug auf die verbrannte Menge Kohlenstoff, nicht viel von normalmässig ernährten Turteltauben abweicht, wurde im Gegentheil bei der Butternahrung beträchtlich weniger Kohlensäure gebildet. Diese Verschiedenheit kann man vielleicht dadurch er-

klären, dass in dem letzteren Falle der Wasserstoff des Nahrungsmittels zugleich mit verbrennt, was bei der Zuckernahrung, wo der Kohlenstoff allein verbrennen kann, nicht geschieht. Die chemische Zusammensetzung dieser beiden Substanzen wenigstens gestattet diese Erklärung.

Wir gehen jetzt zu den Erscheinungen über, welche uns die mit Butter ernährten Turteltauben zeigen. Sie geben ebenfalls einen starken Beweis gegen die Fettbildung durch Zucker. Die Versuche wurden in der Meinung unternommen, dass man durch diese Nahrungsweise nicht mehr Fett als im Normalzustande erhalten würde. Ich erlaubte mir nicht anzunehmen, dass es dem thierischen Organismus möglich sei, eine fette Substanz zu verändern und aufzubewahren, wenn eine in Bezug auf den Stickstoff unzureichende Nahrung eine fortgesetzte Zerstörung des Blutes herbeiführt.

Die dem Anscheine nach gefundenen und, wie schon angegeben, durch Aether ausgezogenen Fettmengen waren ziemlich bedeutend unter der mittleren Normalmenge, da sich bei drei Versuchen anstatt 15,85 Proc. nur

	3,2
	7,3
	10,7
Mittel	7,1

fanden.

Sonderbarer Weise ist dieses Mittel dasselbe wie das bei der Zuckernahrung ohne Eiweisszusatz.

In der Tabelle No. II findet man die Einzelheiten der Versuche.

Ich bemerke hier, dass die dieser letzteren Fütterung unterworfenen Vögel immer mit Butter gesättigt erhalten wurden. Ein Theil der letzten Fütterung befand sich immer noch im Kropfe, wenn ich eine neue Menge dieser Substanz einflösste. Man durfte nur an dieses Organ leicht drücken, so sah man sogleich flüssige Butter durch den Schnabel herausfliessen. Die Excremente enthielten davon beständig auch eine bedeutende Menge, indem auf diesem Wege während der ganzen Dauer des Versuches jede Tur-

teltaube durchschnittlich auf 148 Gr. eingeflösste Butter 41 Gr. wieder von sich gab.

Es fragt sich nun, wie man jetzt die Fettbildung durch Zucker zugestehen kann, da man doch unwiderstehlich zum Gegentheile, zu dem Schlusse geführt wird, dass der Zucker in den fraglichen Umständen sich nicht in Fett verwandeln und durch die Lebensthätigkeit als solches vorräthig gehalten werden kann, da schon die Butter allein als fetter und vorzugsweise zur Nahrung gehöriger Körper die Zerstörung des in dem Organismus von Natur vorhandenen Fettes nicht zu hindern vermag.

Ich werde schliesslich noch vier Versuche anführen und bezwecke damit nachzuweisen, dass der Rohrzucker keine schädliche Substanz ist, wie diess Chossat glaubt, sondern diess nur durch die ungeheuren Massen wird, welche man davon giebt. Sie werden zugleich zeigen, dass der Milchzucker in starker Dosis noch viel verderblicher wirkt.

Ich gab zwei Turteltauben täglich 18 Gr. Milchzucker. Sie bekamen fast augenblicklich einen ausserordeutlich starken Durchfall und hatten einen beständigen Durst. Sie starben noch vor Beendigung des dritten Tages. Beim Rohrzucker fand ich als mittlere Lebensdauer ungefähr elf Tage. In diesem kurzen Zeitraume hatte die erste 39 Gr., die zweite 40 Gr. verloren, und sie waren schon sehr abgemagert. Ich begnügte mich, die Haut und das Fett, welches ich sammeln konnte, zu wägen. Das Gewicht derselben war bei der einen 6 Gr., bei der andern 13 Gr. Die Behandlung mit Aether würde noch ein viel schwächeres Resultat geliefert haben.

Eine dritte Turteltaube erhielt ferner 12 Gr. Milchzucker anstatt 18. Es zeigten sich dieselben Erscheinungen, jedoch etwas weniger heftig. Ihr Leben verlängerte sich bis zum Beginne des fünften Tages, wo ich sie auf ihren Füssen taumelnd fand. Einige Stunden darauf würde sie gestorben sein.

Einer vierten Turteltaube gab ich nur 6 Gr. Milckzucker. Die Excremente wurden wie bei den vorhergehenden fast sogleich flüssig, obgleich weniger reichlich. Am Ende des neunten Tages war sie noch sehr lebhaft und flog leicht. Sie hatte schon

ie bei der Entkräftung stattfindende mittlere Lebensdauer überchritten, und ihr Gewicht hatte sich täglich nur in sehr geringem Grade vermindert. Ich beendigte den Versuch gegen die litte des zehnten Tages.

Auf Grund dieser Untersuchungen schliesse ich nun:

1) Dass der Rohrzucker die Fettbildung nicht begünstigt (der Milchzucker erscheint dazu noch viel ungünstiger);

2) dass die Butter und wahrscheinlich auch die anderen fetten Stoffe durch die Lebensthätigkeit, sobald sie als ausschliessendes Nahrungsmittel gegeben werden, nicht als Reserve aufbewahrt wird;

3) dass ein unzureichendes Nahrungsmittel das Leben verlängert und die täglichen Verluste vermindert, vorausgesetzt, ass es nicht in zu starken Dosen eingeflösst wird.

Tabelle

Nummern der Versuche.	Gewichte der Körper ohne die Federn.		Gewichte der Federn.	Gesammt-Verlust.		Täglicher Verlust.	
	Beim Beginne.	Beim Ende.		In Grm.	Im Verhältniss.	In Grm.	Im Verhältniss.
Turteltauben, mit							
	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.		Gr.	
1	122,2	80,0	12,0	42,2	0,345	6,8	0,055
2	149,2	84,6	11,0	64,6	0,433	4,1	0,027
3	155,6	108,5	11,5	47,1	0,302	3,8	0,024
4	169,8	108,0	14,0	61,8	0,364	5,1	0,030
5	152,3	109,8	15,2	47,5	0,312	5,8	0,038
Mittel	149,8	98,2	12,7	52,6	0,351	5,1	0,0348
Turteltauben, mit Zucker							
1	146,2	112,9	11,6	33,3	0,228	2,2	0,015
2	128,2	81,0	12,0	47,2	0,368	2,4	0,019
Mittel	137,2	96,95	11,8	40,25	0,298	2,3	0,017
Turteltauben, mit							
1	137,7	94,2	11,3	43,5	0,316	2,8	0,0207
2	145,2	84,0	12,0	61,2	0,421	3,1	0,0214
3	170,0	92,8	15,2	77,2	0,454	3,8	0,0223
Mittel	150,9	90,3	12,8	60,6	0,397	3,25	0,0214
Turteltauben, welche der Nahrungsmittel beraubt							
1	127,4	68,2	11,0	59,2	0,465	8,31	0,0655
2	154,6	89,2	13,8	65,4	0,464	6,77	0,0437
Mittel	141,0	78,7	12,4	62,3	0,454	7,54	0,0546
General-Mittel	144,7	—	12,4	—	—	—	—

No. II.

Beim Tode gefundenes Fett. In Grm.	Beim Tode gefundenes Fett. Im Verhältniss.	Lebensdauer.	Täglich gegebene Nahrungsmittel.	Täglich verzehrte Nahrungsmittel.	Excremente.	
Zucker ernährt.						
Gr.		Tage.	Gr.	Nach Abzug des wieder ausgespieenen Zuckers. Gr.		Alle sind grün gefärbt u. schleimig.
3,9	0,032	6,17	13,0	12,0		Ziemlich reichlich.
4,6	0,031	15,92	13,0	12,0		Sehr reichlich.
23,0	0,148	12,30	16,0	14,0		Wenig reichlich.
10,6	0,062	12,00	16,0	14,0		Gemässigt.
14,5	0,095	8,17	13,0	13,0		Gemässigt.
11,3	0,0736	10,91	14,2	13,0		
und Eiweiss ernährt.						
5,5	0,037	14,67	10 Grm. Zucker und 12 Grm. Eiweiss.	10 Grm. Zucker und 12 Grm. Eiweiss.		Excremente gemässigt u. viel harnartigen Stoff enthalt.
3,4	0,026	19,67				
4,45	0,0315	17,17				
Butter ernährt.						
				Nach Abzug der in den Excrementen enthaltenen Butter.	Gr.	Butter, welche aus den gesammelten Excrementen gezogen wurde.
14,7	0,107	15,25	9,5	6,4	47,0	
4,6	0,032	19,50	7,5	5,1	47,0	
12,4	0,073	20,50	7,5	6,0	30,0	
10,57	0,0707	18,42	8,17	5,8	41,3	
sind, Wasser aber zur Genüge haben.						
1,9	0,0149	7,12	—	—		In geringer Menge. Vorzüglich aus harnartigem Stoffe bestehend. Ein wenig Galle.
1,8	0,0116	9,66	—	—		
1,85	0,0132	8,39	—	—		
—	—	—	—	—		

XVIII.

Untersuchung des afrikanischen Guano.

Von

E. F. Teschemacher.

(*The Lond., Edinb. and Dubl. Philos. Mag. and Journ. of Scienc. Third Series. May* 1844.)

Aus fast allen den verschiedenen Analysen, welche über den südamerikanischen und afrikanischen Guano angestellt worden sind, geht hervor, dass er unter den verschiedenen Substanzen, aus welchen er zusammengesetzt ist, mit Ammoniak verbundene Harnsäure enthält. In einem Stück Guano von der afrikanischen Küste, welches ich kürzlich Gelegenheit hatte zu untersuchen, fand ich jedoch 4 Proc. mit Ammoniak verbundene Humussäure, mit kaum einer Spur Harnsäure. Die in Wasser löslichen Theile dieses Guano gaben eine sehr dunkel röthlich-braune, sehr schwer zu filtrirende Lösung. Zugesetzte Essigsäure bewirkte einen braunen flockigen Niederschlag, welcher alle Eigenschaften der Humussäure besass. Die hinterlassene Flüssigkeit von hellgelber Farbe ging nun mit der grössten Leichtigkeit durch das Filter. Auf Grund der grossen Aehnlichkeit der dunkelbraunen Lösung mit der Flüssigkeit, welche von Düngerhaufen abläuft und von welcher man glaubt, dass sie den werthvollsten Theil des Düngers enthält, bezweifle ich nicht, dass dieser Guano wegen der Anwesenheit des humussauren Ammoniaks in demselben und der anderen Bestandtheile, welche dieselben wie in anderen Guanoarten sind, mächtig auf die Vegetation einwirken wird.

Ich habe die Resultate verschiedener Guanoanalysen beigefügt:

Dr. Ure. — *Peruanischer.*

Stickstoffhaltige organische Substanz, welche harnsaures Ammoniak enthält und bei langsamer Zersetzung 8 bis 17 Proc. Ammoniak liefern kann	50
Wasser	11
phosphorsaurer Kalk	25
phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, phosphorsaures Ammoniak, oxalsaures Ammoniak, enthaltend 4 bis 9 Proc. Ammoniak	13
kieselartige Substanz	1
	100.

Dr. Ure. — *Afrikanischer.*

Salzige und organische Substanz, welche 10 Proc. Ammoniak enthält	50
Wasser	21,5
phosphorsaurer Kalk und Magnesia, auch Kali	26
Kieselerde	1
schwefelsaures und salzsaures Kali	1,5
	100.

Dr. J. Davy. — *Amerikanischer und afrikanischer.*

	Amerik.	Afrik.
Löslich in Wasser; verbrennbare oder flüchtige Stoffe wie oxalsaures Ammoniak, doppelt-phosphorsaures, salzsaures Ammoniak und thierische Stoffe	41,2	40,2
unverbrennbar, unlöslich; hauptsächlich phosphorsaurer Kalk und Magnesia	29	28,2
unverbrennbar, löslich; salzsaures Natron und kohlensaures und schwefelsaures Kali	2,8	6,4
verbrennbar, wenig löslich; hauptsächlich harnsaures Ammoniak	19	
durch das Trocknen im Dampfbade verjagt; hauptsächlich Wasser und ein wenig kohlensaures Ammoniak	8	25,2
	100	100.

Kein Harnstoff, oder nur sehr wenig; kein oxalsaurer Kalk.

Dr. Ure. — *Chilischer.*

Verbrennbare, organische und flüchtige salzige Substanz, welche 2½ Proc. Ammoniak enthielt	22,50
Wasser	24
Kieselerde	0,50
phosphorsaurer Kalk	53
	100.

Dr. Colquhoun. — *Chilischer* (von demselben Stücke wie das obere).

Harnsaures Ammoniak, ammoniakalische Salze und zersetzte thierische Substanzen	17,4
phosphorsaure Magnesia und Kalk, oxalsaurer Kalk	48,1
fixe alkalische Salze	10,8
steinige Substanzen	1,4
Feuchtigkeit	22,3.

E. F. Teschemacher. — *Afrikanischer.*

Flüchtige ammoniakalische Salze, wie oxalsaures, phosphorsaures und humussaures Ammoniak, und organische thierische Substanzen, welche 5 Proc. Ammoniak enthalten	25
fixe alkalische Salze, bestehend aus salzsaurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali	11
phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia	32
Wasser	30
erdige Stoffe	2
	100.

Er enthält 4 Proc. Humussäure.

XIX.

Untersuchung des afrikanischen Guano.

Von

W. Francis.

(*The Lond., Edinb. and Dubl. Philos. Mag. and Journ. of Science. Third Series. June* 1844.)

Die Entdeckung beträchtlicher Ablagerungen dieses werthvollen Düngers auf verschiedenen kleinen Inseln an der afrikanischen Küste, von welchen er frei ausgeführt werden kann, hat zahlreiche Kaufleute und Schiffseigenthümer veranlasst, mehrere *Schiffe zur Einfuhr* desselben nach England dahin abzusenden.

Von einem derselben, dem „Canning," welches kürzlich im Hafen von Bristol einlief, erhielt ich durch die Güte meines Freundes J. Turner eine Probe, begleitet von einem Briefe, welcher, wie ich nicht zweifle, da er einige Nachrichten in Betreff der Oertlichkeiten der Gegenden, wo dieser Artikel gewonnen wird, enthält, von vielen der Leser mit Interesse gelesen werden wird. Er folgt hier.

„Werther Herr,

Die Probe von afrikanischem Guano, welche ich Ihnen überliess und deren Analyse Sie gütigst unternommen haben, wurde nach Bristol eingeführt und daselbst die Tonne mit 8 Pfd. St. bezahlt. Er wurde auf verschiedenen kleinen Inseln in der Nähe von Angra Pequeña an der Westküste Afrika's zwischen dem 26. und 27. Grad südlicher Breite gefunden. Das Lager ist sehr bedeutend, die Nachrichten sprechen von zwanzig bis dreissig Fuss Mächtigkeit; die Probe, welche ich Ihnen übersandte, wurde zwanzig Fuss unter der Oberfläche entnommen."

„Durch die Entdeckung dieser Lager wird die Einfuhr von Süd-Amerika vor der Hand aufhören, da die Fahrt nach Afrika in der Hälfte der Zeit, als die nach Süd-Amerika zurückgelegt wird und überdiess die peruanische Regierung auf die Tonne einen Ausfuhrzoll von 3 Pfd. Sterl. legt, während der afrikanische Guano ohne derartige Kosten gegraben wird, da dort entweder gar keine, oder nur sehr wenige Eingeborne in der Nähe sind, welche sich der Wegschaffung desselben widersetzen könnten. Schon viele Tausend Schiffstonnen sind nach der Küste zur Ladung abgesandt worden, und andere Fahrzeuge werden täglich in derselben Absicht abgeschickt."

„Herr G. Thompson, aus dem Hause Borrodaile und Thompson, welcher diese Gegend im Jahre 1823 bereiste, beschreibt die Einwohner als „„zu einem Hottentottenstamme, genannt Namaquas, gehörig, Viehzucht treibend und in ihren Haupteigenthümlichkeiten dem ursprünglichen Menschenstamme der Capcolonie ähnlich; sie leben hauptsächlich von Milch, sind dem herumziehenden Leben sehr zugethan und von sanftem, trägem und ununternehmendem Charakter.""

„Was die wahrscheinliche Einrichtung des Handels mit den *Eingeborenen betrifft*, so dürfte man wohl von ihnen Elfenbein,

Hörner, Felle und vielleicht Gummi gegen Tabak, Perlen u. s. w. eintauschen können. Die Fruchtbarkeit des Landes nimmt gegen Norden hin zu, und in dieser Richtung hin, ungefähr 100 engl. Meilen von Angra Pequeña entfernt, beginnt das Gebiet von Damaras. Hr. Thompson berichtet, dass dasselbe sehr reich an Kupfererzen sei, welches von den Eingeborenen geschmolzen und verarbeitet wird."

„Ihr etc.

J. Turner."

Der Guano bildet in dem Zustande, in welchem er erhalten wird, ein feuchtes chocoladenbraunes Pulver, untermengt mit zahlreichen Theilchen einer weisslichen Substanz. Er besass keinen urinösen Geruch, roch aber stark nach Ammoniak. Mit dem Mikroskope konnte ich keine Krystalle irgend einer Art in dem Guano auffinden; er enthielt jedoch zahlreiche, theilweise zersetzte Pflanzenrückstände, welche aber noch eine grüne Farbe und Stärkemehlkügelchen in den Zellen zeigten, eben so braune und weisse Federn und Fragmente von Eierschalen und Fischgräten. Die wässerige Lösung hatte eine hell röthlich-braune Farbe, war stark ammoniakalisch und hinterliess bei langsamer Verdampfung einen reichlichen Rückstand von dreifach-phosphorsaurem Ammoniak und Magnesia. Bei Zusatz von Salpetersäure zur filtrirten Flüssigkeit setzte sich ein reichlicher flockiger brauner Niederschlag ab, welcher aus Humussäure und Extractivstoff bestand. Der unlösliche Theil hatte eine licht sandgelbe Farbe.

Durch Kochen mit Kalilösung und Fällen der filtrirten Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure setzte sich eine hellbraune flockige Substanz aus derselben ab, welche 5,50 Proc. ausmachte. Ich hielt dieselbe zuerst für Harnsäure, fand aber bei weiterer Untersuchung, dass sie nur schwache Spuren davon enthielt und aus einem der Humussäure verwandten Stoffe bestand.

Um den absoluten Gehalt an Ammoniak, als eines derjenigen Bestandtheile, von welchen der Werth des Guano hauptsächlich abhängt, zu bestimmen, analysirte ich eine gewogene Menge Guano im Normalzustande nach der von Varrentrapp und Will angegebenen Methode und erhielt 9,70 Proc.

Die anderen Bestandtheile bestimmte ich auf dem gewöhnlichen Wege, und der fragliche Guano *) besteht den Resultaten der Analyse zufolge in 100 Theilen aus:

Flüchtige Salze, wie oxalsaures Ammoniak, Ammoniumchlorid, kohlensaures Ammoniak und verbrennbare organische Substanz, welche 5,50 Proc. Humussäure, Harnsäure und Extractivstoff und 9,70 Ammoniak enthält	42,59
Wasser	27,13
phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia	22,39
in Salpetersäure unlöslicher Rückstand, welcher aus Sand besteht	0,81
alkalische Salze, hauptsächlich phosphorsaure, salzsaure und eine geringe Menge schwefelsaure (hauptsächlich Kali)	7,08
	100,00.

Aus der vorstehenden Untersuchung geht augenscheinlich hervor, dass der afrikanische Guano bedeutend von dem peruanischen und chilischen abweicht, das heisst, dass er dem zersetzenden Einflusse der Atmosphäre und des Wassers mehr ausgesetzt gewesen ist als eine dieser Sorten, und bestätigt vielmehr die Ansichten von Fritzsche, Payen und Boussingault, Girardin und Bidard, dass sich der peruanische Guano in dem Zustande von Versteinerung befindet.

Der merkwürdigste Guano, welcher bisher analysirt wurde, ist der von Fritzsche beschriebene **).

*) Während ich diesen Artikel für die Veröffentlichung niederschrieb, erhielt ich von einem Freunde eine Zuschrift, die eine Analyse des Dr. Ure über Guano enthielt, der durch dasselbe Schiff eingeführt worden war. Ich theile die Resultate derselben hier mit:

Zersetzte brennbare thierische Substanz, welche 3 Theile Harnsäure enthält	37,0
Ammoniak, ist hauptsächlich mit Phosphorsäure verbunden, und nur vier Zehntel sind kohlensauer	9,5
erdige phosphorsaure Salze, über	18,5
Kieselerde	0,5
fixe alkalische Salze, grösstentheils Kalisalze	6,0
Wasser oder Feuchtigkeit	28,5

Diese Resultate stimmen so genau, als es bei einem solchen heterogenen Gemenge nur erwartet werden kann, überein.

**) *Dies. Journ. Bd.* XXVIII. S. 210.

Es wird daraus klar, dass der afrikanische Guano Bedingungen unterworfen war, welche von denen des peruanischen gänzlich verschieden sind; denn während dieser den enormen Betrag von 59 Proc. Harnsäure enthält, trifft man in jenem kaum Spuren davon, indem er eine vollkommene Zersetzung erlitten hat. Ueberdiess beseitigt der Gehalt an löslichen Bestandtheilen im afrikanischen Guano (über 60 Proc.) gänzlich jede Idee, dass er einen solchen Auslaugungsprocess erlitten haben könne, wie der von Dr. Fritzsche vermuthete.

Zum Schluss will ich noch wenige Worte rücksichtlich des vergleichsweisen Werthes des afrikanischen Guano's als Düngmittel hinzufügen. Dieser hängt erstens von dem Gehalte an phosphorsauren Salzen und zweitens von dem Gehalte an Ammoniak oder den Substanzen, die diesen Bestandtheil zu bilden vermögen, ab. Es ist aber eben so augenscheinlich, dass der Zustand, in welchem sich die stickstoffhaltigen, im Dünger enthaltenen Bestandtheile befinden, von einiger Wichtigkeit sein muss, das heisst, ob sie in Gestalt von Ammoniak, wie es mit dem Guano der Fall war, welchen ich analysirte, oder ob sie in Gestalt von Harnsäure vorhanden sind.

Wahrscheinlich wird der afrikanische Guano zuerst die Vegetation ungemein befördern, bald aber seine Wirkung verlieren, wenn man ihn nicht vor seiner Anwendung mit einigen Substanzen mengte, welche das Ammoniak zu binden vermögen; dazu empfehlen Boussingault und Payen Gips oder Holzkohle, während der, welcher Harnsäure enthält, vermöge der langsamen Zersetzung dieser Substanz, für eine lange Zeit eine beständige, dem Wachsthume der Pflanzen entsprechende Quelle von Stickstoff darbieten würde *).

---

*) *Chem. Gazette*, *May* 1, 1844.

XX.
Literarische Nachweisungen.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1844. *No.* 8.

Chemische Untersuchung des Meteorsteines von Klein-Wenden. Von C. Rammelsberg.
Ueber das Titaneisen. Von Fr. v. Kobell.
Ueber eine neue Säure im menschlichen Harne. Von W. Heintz.
Ueber das Cyanoxysulfid. Von C. Völckel.
Ueber das Atomgewicht des Zinks. Von Axel Erdmann.

Annalen der Chemie und Pharmacie. Von Wöhler und Liebig. *Juni* 1844.

Ueber Mellon und Mellonverbindungen. Von J. Liebig.
Untersuchungen über die unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien. Von Fresenius und Will.
Analyse der Asche einiger Hölzer. Von Böttinger.
Analyse der Asche der gemeinen Esparsette (Onobrychis sativa). Von F. Buch.
Analyse der Samen von Pinus Picea (P. sylvestris) und v. Milium sativum. Von Poluk.
Analyse der Asche des Hanfsamens (Cannabis sativa) und Leinsamens (Lin. usitatiss.). Von Leuchtweiss.
Analyse der Asche der Eicheln (Quercus Robur). Von Kleinschmidt.
Chem. Untersuchung einiger Getreideaschen. Von Bichon.
Boden- und Aschen-Analysen. Von Levi.
Ueber die knallsauren Salze. Von Berzelius.
Ueber das Atomgewicht des Eisens. Von Berzelius.
Ueber das Atomgewicht des Zinks. Von A. Erdmann.

Dieselben. Juli.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür. Von Peyrone.
Ueber Pflanzenschleim und Bassorin. Von C. Schmidt.
Chem. Untersuchung einiger Rinden. Von Stähelin u. Hofstetter.
Chem. Untersuchung des Jalappenharzes. Von Kayser.
Mittheilungen über die Galle. Von Platner.
Analyse der Mineralwasser von Tarasp und Fideris in Graubündten. Von Casselmann.
Ueber einige natürliche phosphorsaure und arsensaure Kupfersalze. Von Kühn.

Ueber die Mannitschwefelsäure und das Atomgewicht des Mannits. Von Knop u. Schnedermann.

Ueber die Vertheilung der Mineralsubstanzen in den einzelnen Organen der Pflanzen. Von A. Vogel jun.

Literatur.

Neue Beiträge zur Chemie und Physik. Von Dr. G. W. Osann. Mit galvano-kaust. Abbildungen. Des 1. Beitrags 3. Lieferung. Würzburg, Verlag von Voigt u. Mocker. 1844.

Bemerkungen über das Verhältniss der Thier-Chemie zur Thier-Physiologie. Von J. Liebig. Heidelberg, Academ. Verlagshandlung von C. F. Winter. 1844.

Ueber die Zusammensetzung, Erkennung und Benutzung der Farben im Allgemeinen und der Giftfarben insbesondere, so wie über die Vorsichtsmaassregeln beim Gebrauche der letzteren. Von Dr. J. A. Stöckhardt, Prof. a. d. Gewerbschule in Chemnitz etc. Zweiter vervollständigter Abdruck. Leipzig, Weidmann'sche Buchhandlung. 1844.

Duflos, Adolph, Dr. der Philos., Privatdoc. der Chemie an der Univ. zu Breslau, Theorie und Praxis der pharmaceutischen Experimental-Chemie. 2. durchaus umgearb. Ausg. 2. Bd. — A. u. d. T.: Chemisches Apothekerbuch. 2. Bd. (Die analytische Chemie, nebst einer Reihe chemischer Tabellen und einem dreifachen Special-Register über beide Bände.) 1. Heft. gr. 8. (X u. 112 S.) Breslau, Hirt. Geh. Subscr.-Pr. ⅔ Thlr.

Berzelius, J. Jac., die Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie. 4. verb. Aufl. gr. 8. (XXIII u. 284 S. nebst 4 Kupfertaf. in kl. Fol.) Nürnberg, Schrag. Geh. 1¾ Thlr.

Fischer, G. T., photogenische Künste. Gründlicher Unterricht über die Theorie und Praxis des Daguerreotypirens, Photographirens, Kalotypirens, Cyanotypirens, Ferrotypirens, Anthotypirens, Chrysotypirens, Thermographirens, mit Einschluss der Kunst, farbige Daguerreotyp-Portraits hervorzubringen. kl. 8. (60 S.) Pesth, Verlagsmagazin. Geb. ⅓ Thlr.

XXI.

Ueber die Respiration der Frösche.

Von

R. F. Marchand.

(Mit einer Kupfertafel.)

Der innige Zusammenhang, welcher zwischen der Respiration und der Ernährung besteht, giebt sich am deutlichsten zu erkennen durch den Unterschied, welchen die Respiration wohlgenährter und die hungernder Thiere zeigt. Bei gleichmässiger Nahrung und unverändertem Gewichte des Thieres ist auch wahrscheinlich die Respiration eine constante, abgesehen von den unbedeutenden Variationen, welche durch den Einfluss der verschiedenen Tages- und Jahreszeiten, durch gesteigerte Bewegung, Affecte u. s. f. hervorgebracht werden.

Die warmblütigen Thiere, welche durch ihre starke Respiration sich auszeichnen, sind gewöhnlich nicht geeignet, über die Erscheinungen Aufschluss zu geben, welche sich beim Nahrungsmangel einstellen. Sie erliegen zu schnell dem Hungertode, als dass sie zu einer lange fortgesetzten Versuchsreihe dienen könnten. Ich habe daher zunächst die Untersuchung mit den Fröschen begonnen, welche bekanntlich viele Monate ohne die geringste Nahrung existiren können.

Es war hauptsächlich der Zweck vorliegender Untersuchung, zu erfahren, wie sich bei der normalen Respiration die Menge des eingeathmeten Sauerstoffes gegen die der ausgehauchten Kohlensäure verhalte, und ob die Menge des absorbirten Sauerstoffes so gross sei, dass ausser der Kohlensäure-Bildung noch eine Wasser-Bildung stattfände?

Ferner suchte ich den Einfluss der Tageszeit und der Temperatur auf die Respiration und ihre Producte zu bestimmen; die Umänderungen der Respiration im reinen Sauerstoffgase und in dem geschlossenen Raume, in welchem die Luft nicht erneut wurde; die Erscheinungen, welche in den irrespirabeln Gasarten, die, welche im luftleeren Raume stattfinden, und endlich, welchen Einfluss der Mangel an Nahrung auf die Respirations-Erscheinungen ausübte.

Wenn man sich den mechanischen Vorgang bei der Respiration vergegenwärtigt, so tritt sogleich die Analogie mit der Dif-

fusionserscheinung hervor. Graham hat zuerst in seiner bekannten Untersuchung über die Gesetze der Diffusion *) auf diesen Zusammenhang hingewiesen, und Valentin hat besonders gesucht, die Respirations-Erscheinung mit der gewöhnlichen Diffusion als identisch darzustellen **) und seine Ansicht durch seine Versuche, in Gemeinschaft mit Brunner ausgeführt, zu unterstützen.

Nach dem Diffusionsgesetz tauschen sich zwei durch einen feuchten porösen Körper getrennte Gasarten, die unter gleichem Drucke stehen, im umgekehrten Verhältnisse der Quadratwurzeln ihrer Dichtigkeiten aus. Graham hat dieses Gesetz für Gasarten bewiesen, getrennt durch einen feuchten Gipspfropfen; es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich Gasarten, getrennt durch eine thierische Membran, auf gleiche Weise verhalten. Nach Valentin's und Brunner's Versuchen wird fast genau die Menge von Kohlensäure ausgeathmet, welche nach der Diffusionserscheinung für den absorbirten Sauerstoff ausgeathmet werden muss, denn es wurde z. B. im Mittel gefunden, dass auf 6,253 Vol. des absorbirten Sauerstoffes 4,588 Vol. Kohlensäure ausgehaucht wurden, während nach der Diffusion 5,325 Vol. hätten ausgehaucht werden müssen. Die Resultate, nach einer andern Methode berechnet, geben nur eine Differenz in der Theorie und in dem Versuche von 0,0818 Proc.

„Dass das Diffusionsgesetz mit solcher Schärfe bei dem Athmungsgesetze realisirt sei, sagt Valentin, ist um so merkwürdiger, als der Druck, unter dem das Blut in den Lungen fliesst, grösser ist als der atmosphärische. Denn er gleicht diesem plus dem des Herzens, so weit der letztere noch vorzüglich in den Capillaren der Lungen vorhanden ist ***).“

Die grosse Uebereinstimmung der Theorie mit dem Ergebnisse der Versuche ist indessen noch nicht ausreichend, um die Theorie als völlig erwiesen betrachten zu dürfen; im Gegentheil

*) *Transact. of the Royal Society of Edinb. Vol. VII. P. I.* 1832. *p.* 255. *Philos. Magaz. S. III. Vol. II. p.* 175. 269. 351. Daraus in Pogg. Annal. Bd. XXVIII, wo indessen der über die Respiration handelnde Abschnitt weggelassen ist.

**) Roser u. Wunderlich, Vierteljahrsschrift, II. 372. Valentin's Physiologie, Th. I. S. 526. 560.

***) Physiologie, S. 564.

können wir bis jetzt nichts Anderes aus den Versuchen schliessen, als dass, wenn in der That die Gasmengen des Sauerstoffes und der Kohlensäure durchaus den Diffusionserscheinungen analog sich verhalten, die Respiration auf keine Weise eine reine Diffusionserscheinung sei. Wenn man auch annehmen will, dass die bei einem Gipspfropfen erwiesenen Phänomene sich bei der thierischen Membran wiederholen, so wissen wir doch vorerst, dass ein Haupterforderniss der gleiche Druck auf beiden Seiten der trennenden Wand ist. Valentin selbst macht darauf aufmerksam, dass im Innern der Gefässe der Lungen ein höherer Druck stattfinden müsse als ausserhalb derselben; es ist jedoch noch hinzuzufügen, dass hier das Phänomen nicht zwischen zwei Gasarten stattfindet, welche beide im gasförmigen Zustande durch die Membran getrennt sind, sondern zwischen einer freien Gasart, der atmosphärischen eingeathmeten Luft, und der in dem Blute absorbirten Kohlensäure. Abgesehen von dem Drucke, unter welchem diese Kohlensäure sich durch die Wirkung des Herzens befindet, so kann man ihr doch in der Absorption nicht das specifische Gewicht zuschreiben, welches die freie gasförmige Kohlensäure besitzt. Wir wissen in diesem Augenblicke nicht, auf welche Weise die Diffusionserscheinung complicirt wird, wenn die Gasart auf der einen Seite durch eine mit dieser Gasart angefüllte Flüssigkeit vertauscht wird; wir wissen aber, dass der Druck, unter dem die in dem Blute absorbirte Kohlensäure sich befindet, so stark ist, dass sie erst unter einem Luftdrucke von Einem Zoll ungefähr entweicht. Endlich dürfen wir nicht vergessen, dass wir hier keineswegs mit der einfachen Reaction des Sauerstoffes auf die Kohlensäure zu thun haben. Wir wissen durch Magnus's*) und Anderer Versuche, dass ausser der Kohlensäure noch Stickstoff und Sauerstoff in dem Blute enthalten sind, auf welche der eingeathmete Sauerstoff eben so wie auf die Kohlensäure diffundirend wirken muss. Eben so athmen wir nicht reines Sauerstoffgas ein, sondern zugleich viermal so viel Stickstoff, welcher für sich nun gleichfalls auf die im Blute enthaltenen Gase einwirkt. Es ergiebt sich hieraus, dass, wenn gleich bei der Respiration die Diffusion wirksam ist, sie doch in keinem

*) Magnus, über die in dem Blute enthaltenen Gase. Poggend. Ann. XL. S. 583.

Falle in der einfachen Form auftreten kann, wie bei dem durch einen feuchten Gipspfropfen getrennten Sauerstoff- und Kohlensäuregase.

Wenn bei äusseren gleichen Umständen, z. B. bei gleicher Zusammensetzung der Atmosphäre, die respirirten Gasarten sich in ihrer Menge und Zusammensetzung ändern, so folgt daraus, dass die Zusammensetzung des Blutes, wenigstens was die in ihm absorbirten Gase betrifft, sich geändert habe, da bei gleichem Gasgehalt des Blutes, in qualitativer wie in quantitativer Beziehung, auch gegen das gleiche eingeathmete Gasgemenge eine gleiche Ausathmung stattfinden muss. Bei der Einathmung einer anders zusammengesetzten Atmosphäre müssen auch die Respirationsproducte nothwendig andere sein.

Bei normaler Respiration, Secretion und Ernährung, unter welchen Verhältnissen das Gewicht des Individuums unverändert bleiben muss, kann man zwei Methoden anwenden, um die Respirationsproducte kennen zu lernen: die directe und die indirecte. Die directe besteht darin, dass man die Zusammensetzung der ausgeathmeten und der eingeathmeten Luft genau untersucht. Sie ist von Valentin und Brunner angewandt worden. Andral und Gavarret *) haben sie gleichfalls befolgt, indem sie jedoch nur die ausgeathmete Kohlensäure dem Gewichte nach bestimmten. Scharling **) bediente sich ihrer mit einer Modification, indem er die Personen, welche er dem Versuche unterwarf, in einen geschlossenen Raum brachte, frische Luft hinein leitete und in der abgeleiteten die Kohlensäure bestimmte. Im Wesentlichen ist diess dieselbe Methode, deren ich mich zu den folgenden Versuchen bediente.

Man hat diesen Versuchen grosse Vorwürfe gemacht und die indirecte Methode für viel genauer gehalten. Diese hat zuerst Boussingault angewandt, um zu entscheiden, ob das Thier (Pferd und Kuh) bei der Respiration Stickstoff aufnehme oder aushauche ***).

---

*) *Annal. de Chim. et de Phys. Sér. III. T. VIII. p.* 129.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV. S. 214.

***) *Annal. de Chim. et de Phys. LXXI. p.* 130. Auch die folgende Abhandlung.

Liebig *) hat sie bekanntlich benutzt, um die Kohlenstoffmenge zu bestimmen, welche bei der Respiration ausgeschieden wird. Das Verfahren besteht darin, dass die Menge und die Zusammensetzung der Nahrungsmittel bestimmt wird, eben so die der Secretionen; die Differenz, welche sich hierbei ergiebt, muss nothwendiger Weise die Menge der durch die Respiration und Perspiration ausgeschiedenen Elemente darstellen.

Wie gross der Antheil der Hautperspiration an der ganzen Ausscheidung sei, kann man in diesem Augenblick nicht bestimmen. Scharling musste in seinen Versuchen sowohl die Respirations- als Perspirationsproducte erhalten; dennoch sind seine Zahlen den von Andral und Gavarret gefundenen ziemlich gleich. Liebig hingegen fand fast die doppelte Menge wie die genannten Chemiker. Frühere Versuche, namentlich die von Séguin und Lavoisier **), zeigten, dass die Perspiration einen sehr bedeutenden Antheil an den Ausscheidungen habe. Nach diesen soll ein erwachsener Mensch täglich 30 Unzen durch die Haut abdunsten, während 15 Unzen durch die Lungen ausgeschieden würden. Wie unrichtig diese Zahlen auch sein mögen, sie zeigen in jedem Falle, dass die Lungenrespiration allein nicht die Menge von Kohlenstoff liefern kann, welche durch den Lebensprocess verbraucht wird.

Ich habe, wie gesagt, mich eines Verfahrens bedient, welches dem von Scharling befolgten ähnlich ist und im Princip auch dem gleicht, welches Dulong bei seinen Versuchen angewandt zu haben scheint ***); jedoch habe ich nicht allein die Quantität der ausgeathmeten Kohlensäure bestimmt, sondern zugleich die des aufgenommenen Sauerstoffes.

Die früheren Versuche, welche über die Respiration angestellt wurden, sind, obwohl sie zum Theil von sehr ausgezeichneten Chemikern herrühren, namentlich meist mit zwei Fehlern behaftet, welche den wesentlichsten Einfluss auf das Resultat ausüben mussten. Vorzüglich gilt diess von den Versuchen über die

---

*) Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. 1842. S. 1—100. 272. 289; siehe auch Hoffmann in den Annal. der Chem. u. Pharm. LV. S. 242.

**) *Mém. de l'Acad. des sciences d.* 1790. *Par.* 1797. *p.* 609.

***) Berzelius's Jahresbericht IV. S. 215.

Respiration der Thiere. Man schloss gewöhnlich die Thiere in einen abgesperrten Raum ein und beobachtete die Veränderungen, welche die Luft durch Respiration erlitten hatte.

Man hat dabei übersehen, dass die Thiere nach einer sehr kurzen Zeit nicht mehr atmosphärische Luft respirirten, sondern ein Gasgemenge, welches weniger Sauerstoff und dafür eine bedeutende Menge von Kohlensäure enthielt. Bischoff *) hat auf diesen Umstand aufmerksam gemacht, ohne jedoch Versuche über diesen Einfluss anzustellen. Ein zweiter Fehler kann sehr leicht durch die Art und Weise entstehen, wie die Respirationsproducte bestimmt wurden. Die Gasmessung war es, deren man sich bediente, während der Hauptfortschritt in der quantitativen Bestimmung der Gasarten darin besteht, dass die Messung in eine Wägung verwandelt worden ist. Seit Liebig's Erfindung, die Wägung bei den Bestimmungen über die Zusammensetzung der organischen Stoffe anzuwenden, ist es allein möglich gewesen, der organischen Chemie die Ausbildung zu geben, in deren Fortschreiten sie sich in diesem Augenblicke befindet. Kommen zu diesen Fehlern noch andere, wie z. B. die Anwendung des Salpetergas-Eudiometers, dessen sich H. Davy bediente, oder unrichtige Annahmen über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, durch welche falsche Voraussetzungen die Resultate selbst den Werth verlieren, den sie durch mühsame und sorgfältige Ausführung verdient hätten **), so sieht man, dass der grösste Theil der früheren Versuche fast gar nicht zu benutzen ist.

Ich suchte diesen Fehlern zu entgehen, indem ich die Thiere ununterbrochen mit frischer, von Wasserdampf und Kohlensäure befreiter Luft versorgte und die Kohlensäure, welche bei der Respiration gebildet wurde, durch Kali absorbiren liess. Die Quantität des aufgenommenen Sauerstoffes wurde durch die absolute Gewichtszunahme bestimmt, welche die Thiere zeigten, wenn zu ihrem Gewichte das der Secretionsproducte hinzugerechnet wurde.

---

*) *Commentatio de novis quibusdam experimentis chemico-physiologicis ad illustr. doctrinam de respiratione instit. Heidelb.* 1837.

**) Treviranus in seiner Untersuchung „über das Athemholen der niedern Thiere", Tiedemann's Zeitschrift VI. S. 1, nimmt z. B. in der normalen atmosphärischen Luft 1 Proc. Kohlensäure an, während in 10,000 Th. *nur 4 Th.* dem Vol. nach enthalten sind.

Ist das Gewicht des Thieres zu Anfang des Versuches x, das seiner Se- und Excretionen, die sämmtlich aufgesammelt sind, nach beendetem Versuche y, das Gewicht des Thieres nach Beendigung des Versuches x′, so muss, wenn das Thier während des Versuches selbst keine Nahrung genossen hat, $x' + y - x =$ der während der Respiration aufgenommenen Sauerstoffmenge sein. Hierbei ist eine Voraussetzung gemacht, dass nämlich die Thiere weder Stickstoffgas aushauchen, noch solches aus der atmosphärischen Luft absorbiren.

Bekanntlich haben Priestley, Davy, Henderson, Pfaff und Andere eine Stickstoff-Absorption bei der Respiration gefunden; wogegen Dulong und Despretz vielmehr eine Stickstoff-Exhalation wahrgenommen. Diess stimmt mit den letzten Beobachtungen von Boussingault überein, der bei der Turteltaube eine geringe Stickstoff-Ausscheidung beobachtet hat, und zwar in dem Verhältniss, dass auf 100 Vol. Kohlensäure 1 Vol. Stickstoff kommt. Boussingault hat, wie erwähnt, zu diesen Versuchen die indirecte Methode angewandt und die Stickstoff-Differenz in den Nahrungsmitteln und den Excrementen, bei fast gleichbleibendem Gewichte des Thieres, auf gasförmig ausgehauchten Stickstoff geschoben. Ist diese Differenz nicht, z. Th. wenigstens, durch einen Beobachtungsfehler entstanden, so darf man doch nicht die ganze Menge des Stickstoffverlustes für gasförmig ausgehauchten freien Stickstoff in Anschlag bringen.

Abgesehen von der Quantität des neu erzeugten Horns und der Federn, in denen ein Theil dieses Stickstoffes enthalten sein muss, und der vielleicht zu gering ist, als dass er hier eine grosse Bedeutung haben könnte, muss eine verhältnissmässig nicht unbedeutende Stickstoffmenge als Ammoniak abgedunstet werden. Ich habe mich überzeugt, dass nicht allein durch die Haut eine bemerkbare Quantität Ammoniak abgesondert wird, sondern dass dieses auch durch die Lungenrespiration ausgehaucht wird.

Wenn die Respiration in der weiteren Ausdehnung mit dem Verbrennungsprocesse verglichen werden kann, so darf man nicht wohl annehmen, dass sich bei derselben Stickstoff im freien Zustande entwickele. Wir finden, dass diese Ausscheidung z. B. bei der Verbrennung der organischen Stoffe nur in der höchsten Temperatur stattfindet, und dass sonst so leicht die Ammoniak-

bildung erfolgt, wenn nicht hinreichend Sauerstoff vorhanden ist, um allen Wasserstoff zu oxydiren, und dass bei der Oxydation wiederum sehr leicht die Oxydationsstufen des Stickstoffes sich erzeugen.

Durch die directen Respirationsversuche von Valentin und Brunner zeigt sich, dass wahrscheinlich der Stickstoff in der frei respirirten Luft nicht verändert werde; sie fanden zwar stets eine sehr geringe Stickstoffvermehrung, die jedoch so unbedeutend war, dass sie nicht anstehen, sie für einen Beobachtungsfehler zu halten *).

Sollte in der That eine Stickstoff-Aushauchung stattfinden, so würde dieselbe die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes um etwas zu hoch erscheinen lassen; jedenfalls würde der dadurch herbeigeführte Fehler so unbedeutend sein, dass er ohne Einfluss auf das allgemeine Resultat bleiben müsste **).

Alle übrigen Absonderungen sind der Art, dass sie leicht dem Gewichte nach bestimmt werden können. Sie bestehen aus festen, tropfbar flüssigen und gasförmigen. Die letzteren, aus Wasserdampf, Kohlensäure, Ammoniak und organischen Verbindungen bestehend, können sämmtlich leicht condensirt werden. Dass die letztern sich in den Exhalationsproducten befinden, wissen wir schon aus dem einfachen Versuche, dass das durch ein Rohr in eine Flasche ausgeathmete und verschlossen gehaltene Wasser alsbald zu faulen beginnt. Diess könnte durch mechanisch fortgerissene Substanzen organischer Natur hervorgebracht werden; ich stellte daher folgenden Versuch an, der die Gegenwart der organischen, gasförmigen Verbindungen in der ausgeathmeten Luft nachweist. Die ausgeathmete Luft wurde durch eine Anzahl von Röhren, die mit Chlorcalcium und kaustischem Kali gefüllt waren, gehaucht. Das letzte Kalirohr veränderte während des ganzen Versuches nicht sein Gewicht. Die auf diese

---

*) Vergl. Milne Edwards, *Note sur l'Exhalation et l'Absorption de l'azote dans la respiration. Ann. de Chim. et de Phys. T. XXII.* 35. S. auch Berzelius's Jahresbericht IV. S. 217.

**) Eine Stickstoff-Aushauchung findet auch unbezweifelt durch den Darmcanal statt, wie die Analysen der in den Därmen enthaltenen Gase beweisen. Hier ist der Stickstoff das Resultat der Gährung, oder einer derselben ähnlichen Reaction. Wir beobachten beim Faulen stickstoffhaltiger organischer Stoffe in gewissen Perioden die Entwickelung von freiem Stickstoff.

Weise von Wasserdampf, Kohlensäure und mechanisch mit fortgerissenen festen und tropfbar flüssigen Substanzen befreite Luft wurde nun über glühendes Kupferoxyd geleitet. An dem Ende der Glasröhre, in welcher sich diess befand, war ein Chlorcalciumrohr und die Kaliapparate, wie bei der organischen Analyse, angebracht. Es wurden in jedem Versuche 500 Athemzüge hinüber geleitet, von denen 20—24 in einer Minute geschahen.

Dabei wurden 8—25 Milligramme Wasser und eine ähnliche Menge Kohlensäure gebildet *). War zwischen den Röhren mit Chlorcalcium ein mit Schwefelsäure gefülltes Rohr eingeschaltet, so zeigte sich keine Wasser- und Kohlensäurebildung. Diesen letztern Versuch hat Valentin mit Brunner gleichfalls angestellt.

Die Ausathmung flüchtiger organischer Stoffe lässt sich nach den von Tiedemann mitgetheilten Versuchen **) voraussehen, bei welchen Weingeist, Asafötida-Oel und andere flüchtige Substanzen, in das Blut injicirt, nach einiger Zeit im Athem wieder zu entdecken waren. Diese Thatsache ist nicht ohne Wichtigkeit für die Beurtheilung des Einflusses flüchtiger, den Nahrungsmitteln beigemischter Stoffe auf die Respirationsproducte.

Hiernach sehen wir, dass wir Mittel besitzen, die sämmtlichen exhalirten und ausgesonderten Producte des Thieres aufzufangen und leicht quantitativ zu bestimmen, ausgenommen den Stickstoff, der auf anderem Wege bestimmt werden muss.

Zu den Versuchen bediente ich mich nun folgenden Apparates und Verfahrens.

Beschreibung des Respirations-Apparates.

Der Glascylinder *m* (Fig. 1) diente den Thieren, welche dem Versuche unterworfen wurden, zum Aufenthalte. Er hatte eine Höhe von 255 Millim. und eine Breite von 92 Millim.; sein Cubikinhalt betrug, genau bestimmt, 1074 Cubikcentimeter bei 18°. Der Cylinder war mit einem breiten Rande versehen, auf welchem die Messingplatte *q* genau aufgeschliffen war. Um sie völlig luftdicht schliessen zu machen, wurde der Cylinderrand

*) Die Versuche über diesen Gegenstand werde ich später im Detail mittheilen.

**) Tiedemann's Zeitschrift.

mit Fett bestrichen und die Platte, nachdem sie fest aufgepresst war, durch die 8 Zwingen *r*, *r*.. stark an den Rand angeschraubt. Am besten wird unter den Rand ein nicht sehr dicker Messingring gelegt, damit der Glasrand durch die Schraubzwingen beim Anziehen nicht zersprengt werde. Die Platte selbst war dreifach durchbohrt.

Die mittlere Durchbohrung war bestimmt, das Thermometer *p* aufzunehmen, um die Temperatur des Innern des Cylinders genau zu prüfen. Wurde dasselbe nicht angewandt, so verschloss eine Schraube diese Oeffnung luftdicht. Durch die beiden andern Oeffnungen gingen die beiden Glasröhren *o* und *n*, luftdicht eingekittet, von denen *o* fast bis auf den Boden des Cylinders reichte, *n* unmittelbar unter der Platte mündete. Durch *n* trat die frische Luft in *m*, durch *o* wurde die Luft aus *m* herausgeführt. Da beide Oeffnungen an den entgegengesetzten Enden des Apparates *m* sich befanden, so musste beim Hindurchleiten der Luft wenigstens der grösste Theil des Inhalts des Cylinders sehr schnell herausgeschafft werden und sich durch längeres Hindurchleiten die Luft im Cylinder völlig erneuern.

Mit den Röhren *o* und *n* sind die Hähne *g* und *h* durch Kautschuk-Röhren verbunden, durch welche der Cylinder abgeschlossen werden kann. Der Hahn *g* hat keine besondere Einrichtung; der Hahn *h*, der Fig. 2 besonders in halber natürlicher Grösse dargestellt ist, ist anderthalbfach durchbohrt; aus seiner Mitte geht das Rohr *i* seitwärts ab, so dass bei einer bestimmten Querstellung des Hahns dieses seitliche Rohr mit dem Cylinder communicirt, hingegen von dem Rohr *i''* abgeschlossen ist, bei der entgegengesetzten Stellung mit *i''* communicirt und von *i'* und dem Cylinder abgeschlossen ist. Bei der Längsstellung des Hahnes *h* ist der Cylinder durch denselben mit dem darauf folgenden Theile des Apparates in Verbindung und zugleich in Communication mit dem Seitenrohr *i*; bei der entgegengesetzten Stellung ist nur diese letztere aufgehoben.

Mit *i* ist ein Glasrohr *k*, rechtwinklig gebogen, in Verbindung gebracht, auf welches unmittelbar eine Millimetereintheilung geätzt ist; es taucht in den Cylinder *l*, der bis zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt ist. Vermindert sich der Luftdruck in dem Cylinder *m* bei Schliessung des Hahnes *g* und der ersten

Querstellung von *k*, so bemerkt man diess durch das Steigen des Quecksilbers in *k*.

Durch den Hahn *h* steht der Cylinder *m* mit einem Uförmig gebogenen, 26 Centimeter hohen und 3 Centimeter weiten, mit trockenem kaustischem Kali gefüllten Rohre *c* in Verbindung, an welches der mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Kugelapparat *f* gefügt ist. An diesen schliessen sich zwei, dem Rohre *c* ähnliche Röhren *d*, *d*, die frisch geschmolzenes Chlorcalcium enthalten. Die Apparate *c*, *f*, *d*, *d* dienen dazu, um die in den Cylinder *m* eintretende Luft völlig von Wasser und Kohlensäure zu befreien. Dass diess vollständig geschieht, wurde dadurch gezeigt, dass ein zwischen *h* und *c* angebrachtes, mit trocknem Kali gefülltes Rohr nicht an Gewicht zunahm, als 50 Litr. Luft hindurch geleitet wurden.

Durch einen seiner Einrichtung nach bekannten Aspirator, nach Mohr's Angabe *) gefertigt, wird ein fortwährender Luftwechsel in dem Cylinder *m* unterhalten, der auf diese Weise ununterbrochen mit kohlensäure- und wasserfreier Luft erfüllt wird.

Die durch das Rohr *o* abgeleitete Luft tritt in die 14 Centimeter hohen und 1,5 Centimeter weiten Röhren b''', b'', die mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt sind. Hier wird das mit dem Luftstrom fortgeführte Wassergas condensirt. Eine dritte Chlorcalciumröhre b' vermehrte sich nicht im Gewicht; sie wurde daher später fortgelassen. Auf die Chlorcalciumröhre folgte eine mit gereinigten und mit Schwefelsäure benetzten Bimssteinstücken angefüllte Röhre. Die Schwefelsäure war vorher destillirt und das Uebergegangene bis auf sein halbes Volumen eingedampft; sie absorbirte alle organischen gasförmigen Substanzen. Auf b''' folgte ein grosser, mit Kalilauge angefüllter Kugelapparat *e*. Werden die Kugeln nicht sehr gross gewählt, so kann bei dem langen Hindurchstreichen der Luft das Schäumen der Lauge endlich so stark werden, dass die Flüssigkeit übersteigt. An *e* sind drei 12 Centimeter hohe Kaliröhren a', a'', a''' angefügt. Die letzte derselben veränderte während der ganzen Dauer der Versuche nicht ihr Gewicht. Die erste, so wie b''', musste öfter gewechselt werden, da sowohl das Chlorcalcium wie

*) Poggend. Ann. Bd. LIX. S. 136.

das Kali nach einiger Zeit zerfloss und, wenn diess noch nicht geschah, durch Erstarrung und Krystallisation der feucht gewordenen Masse eine Verstopfung des Apparates zu befürchten stand.

Die Feuchtigkeit, welche die erste Kaliröhre *b* aufnahm, rührte natürlich aus dem von der Kalilauge aus *e* abgedunsteten Wasser her. Auch die Lauge des Apparates *e* wurde nach jedem Versuche fast erneuert; höchstens diente sie zu drei kurzen Versuchen hintereinander.

In dem Apparate *b'* condensirte sich die geringe Menge gasförmig ausgeschiedener organischer Substanz, die nicht im Chlorcalcium condensirt wurde; in diesem wurden die Spuren des Ammoniaks gleichfalls aufgenommen, welches sich während des Aufenthaltes der Thiere im Cylinder bildete.

Da es hauptsächlich darauf ankam, jeden Luftzutritt zu vermeiden, der nicht erst die Apparate *c*, *f*, *d*, *d* passirt hatte, so wurden zunächst die Röhren *c*, *d*, *d*, nachdem sie gefüllt, verkorkt und mit geschmolzenem Siegellack mittelst eines Pinsels überzogen waren, an eine Luftpumpe gebunden, das andere Ende des Rohrs luftdicht durch ein mittelst einer Kautschuk-Röhre angebundenes Glasstäbchen verschlossen und so die Luft ausgepumpt. Das Barometer der Luftpumpe durfte, während der Apparat sich an der Luftpumpe befand, sich innerhalb einer halben Stunde nicht verändern. Auf dieselbe Weise wurden die Röhren *a'*, *a''*, *a'''*, *b'*, *b''*, *b'''* geprüft. Endlich wurde der Cylinder *m* selbst an die Luftpumpe gebracht, evacuirt und gleichfalls beachtet, ob das Barometer nach der Evacuation seinen Stand veränderte oder nicht. Erst als alle Theile des Apparates sorgfältig geprüft waren, wurde zu den Versuchen selbst geschritten.

Allgemeines Experimentir-Verfahren *).

Zuvörderst wurde das Gewicht der einzelnen Apparate bestimmt. Der Cylinder *m* wurde mit der Messingscheibe *q*, den 8 Schraubzwingen *r*, den eingekitteten Röhren *o*, *n*, dem Hahne *g*, den Kautschuk-Röhren an diesem Hahne und den vier dazu gehörigen seidenen Schnüren gewogen. Das Gewicht desselben betrug 993,200 Grm. Es ganz genau zu bestimmen, war unnütz,

*) Bei den nachfolgenden Versuchen bin ich durch Hrn. Dr. v. Bärensprung und Hrn. Stud. med. Otto Veit sehr thätig unterstützt worden.

da das absolute Gewicht der darin enthaltenen Thiere nicht nöthig war zu wissen, wenigstens nicht genauer als die Grammenzahl, und nur ihre relative Gewichtsveränderung für den Versuch von Bedeutung war.

Die wohlabgetrockneten Thiere wurden nun in den Cylinder gebracht, dieser am Rande mit etwas Talg bestrichen und die Platte luftdicht aufgesetzt. Die vorher mitgewogenen Theile des Apparates wurden gleichfalls wieder angesetzt und nun der Apparat mit den Thieren sehr genau gewogen *). Die Wage, auf welcher das Gewicht bestimmt wurde, gab bei der Belastung von 10 Pfd., der sie zuweilen ausgesetzt wurde, 2 Milligr. an. Die Röhren *a*, *a*, *a*, welche das kaustische Kali enthielten, so wie die mit Schwefelsäure und Chlorcalcium gefüllten *b'*, *b*, *b*, der Kugelapparat *e*, wurden auf einer gewöhnlichen chemischen Wage gewogen, auf welcher sie bis auf $\frac{1}{2}$ Milligr. genau bestimmt werden konnten.

Waren die einzelnen Apparate an einander gefügt, so wurde der Hahn *g* geschlossen und die Luft mittelst des Aspirators ausgesaugt. In *e* stieg die Kalilauge; einige Luft ging hindurch, jedoch musste diess sehr bald aufhören; der Hahn des Aspirators wurde nun geschlossen und es durfte sich dann nicht der Stand der Kalilauge in *e* verändern, auch dann nicht, wenn der Hahn des Aspirators wieder geöffnet wurde. Auf diese Weise controlirte man den luftdichten Schluss der einzelnen Apparate zwischen dem Aspirator und dem Hahne *g*. Wurde dieser geöffnet, so trat wiederum eine Luftaspiration ein; wurde jetzt *h* geschlossen, so dass die Röhre *k* mit dem Cylinder *m* communicirte, so wurde die Aspiration gleichfalls sehr bald beschränkt und das Quecksilber in *k* stieg bis auf eine bestimmte Höhe. Auch hier durfte sich nach Schliessung des Aspirator-Hahnes weder die Kalilauge in *e*, noch das Quecksilber in *k* im Niveau verändern. Auf dieselbe Weise wurde der luftdichte Verschluss der Apparate *c*, *f*, *d*, *d* geprüft. Hatte man sich davon überzeugt, so wurde mittelst des

*) Man muss bei dem Wägen das Anfassen des Cylinders möglichst vermeiden, da er dadurch erwärmt, also bemerkbar leichter wird. Reductionen wegen der Temperaturveränderungen der äussern Luft waren nicht nöthig anzustellen, da das Zimmer, in welchem die Versuche angestellt wurden, eine sehr constante Temperatur besass, die sich in 24 Stunden nicht mehr als ½ Grad änderte. Die Aenderung des Barometerstandes war ohne wesentlichen Einfluss.

Aspirators ein langsamer Luftstrom durch den Apparat geleitet, so dass ungefähr in einer Stunde 2—3 Litres Luft durch den Cylinder gingen, er also in diesem Zeitraume ungefähr zweimal mit reiner Luft erfüllt wurde. Zuweilen liess man den Strom langsamer gehen, zuweilen schneller. Der Strom ging, wenn der Versuch die Nacht hindurch fortgesetzt wurde, auch dann unausgesetzt mit derselben Geschwindigkeit hindurch.

In den Chlorcalciumröhren *b'''*, *b''* hatte sich das Wasser condensirt, in *b'* etwa noch nicht condensirtes Wasser und eine kleine Menge thierischer, flüchtiger Substanz, wodurch die Schwefelsäure nach sehr langer Anwendung endlich sich roth färbte; in *e* und *a*, *a* war die Kohlensäure absorbirt worden.

Die Thiere gaben, namentlich wenn sie frisch gefangen waren, eine Menge von Excrementen, Koth und Harn von sich*). Die Menge derselben konnte nicht mit Genauigkeit bestimmt werden, eben so wenig das in dem Cylinder sich condensirende Wasser; daher wurden diese Substanzen mit den Fröschen und dem Cylinder selbst mitgewogen. Die Art und Weise der Berechnung ist eine ganz einfache dadurch. Man verliert zwar die Menge des ausgeathmeten Wassers auf diese Weise als eine bekannte Grösse, da sich diese jedoch bei diesem Verfahren gar nicht bestimmen lässt, indem die durch Perspiration abgeschiedene Menge und der Harn hinzukommen würden, so kann diess hier gar nicht in Anschlag kommen.

Normale Respiration der wohlgenährten Thiere.

Ueber die Respirationsproducte der Frösche sind schon früher von verschiedenen Personen eine Anzahl von Versuchen angestellt worden. Sehr ausführliche Versuche besitzen wir von Bischoff, welcher diese in seiner oben angeführten Schrift mitgetheilt hat; von Milne Edwards**), Treviranus***) und Joh. Müller †) sind gleichfalls eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt worden. Der letztere erhielt im Mittel auf

*) In einem Versuche hatten fünf Frösche, die zusammen 450 Grm. wogen, in 24 Stunden gegen 50 Grm. Excremente abgeschieden.

**) *Influence des agens physiques*, p. 648.

***) Tiedemann's Zeitschrift, IV. 23.

†) Physiologie, Bd. I. Aufl. 3. S. 305.

6 Stunden von einem Frosche 0,57 Cubikzoll. Bischoff fand in einem Cylinder von 11,5 Cubikzoll Inhalt für 6 Stunden 0,68 Cubikzoll Kohlensäure. Da diese Versuche aus den oben angegebenen Gründen keine grosse Wichtigkeit besitzen können, so können wir sie hier übergehen, wie auch die, welche von Collard de Martigny und mehreren Andern herrühren.

Da die Respiration bei den Fröschen nur eine ziemlich geringe ist, so wählte ich sehr grosse Thiere und brachte stets mehrere auf einmal in den Apparat. Auch suchte ich durch die lange Zeitdauer, in welcher ich sie dem Versuche aussetzte, die Quantität der Kohlensäure so zu häufen, dass die unvermeidlichen Beobachtungsfehler so geringen Einfluss als möglich erhielten.

I. Es wurden vier grosse Thiere *), welche am 9. Juni gefangen und sehr munter waren, am 11. Juni in den Cylinder gebracht und 52 Stunden darin gelassen. Sie waren sehr gut abgetrocknet worden, dennoch beschlug der Cylinder fast augenblicklich mit condensirtem Wasserdampf, und zu Ende des Versuches hatte sich eine grosse Menge von Feuchtigkeit in dem Cylinder angesammelt. Die Thiere verloren während des ganzen Versuches nicht an Munterkeit und wurden nach Beendigung desselben in ein Gefäss mit Wasser gebracht, in welchem sie sehr heiter umherhüpften. Zuweilen sprangen sie in dem Apparate, der horizontal gelegt, damit die Thiere nicht auf einander sitzen müssten, und nur zu Ende des Versuches eine Stunde lang etwa senkrecht aufgestellt wurde, ausserordentlich lebhaft umher und fielen sich gegenseitig förmlich mit Schlägen an, um einander vom Platze zu verdrängen.

Der Apparat mit den Thieren wog zu Anfang des Versuches 993,200 + 284,887 Grm., nach dem Versuche mit den darin enthaltenen Excrementen und den Flüssigkeiten 993,200 + 283,382 Grm. Der Apparat hatte also 1,505 Grm. an Gewicht verloren. Dieser Verlust musste in abgedunstetem Wasser und ausgeathmeter Kohlensäure bestehen, oder vielmehr aus den von den Thieren abgegebenen Elementen derselben.

Die Chlorcalcium- u. Schwefelsäure-Röhren hatten an Gewicht zugenommen um 1,312 Gr. **), die Kaliapparate um 2,151 Gr., aus

*) Zu den Versuchen dienten mir Wasserfrösche.

**) Im Folgenden werde ich diese Zunahme mit „abgedunstetem Wasser" bezeichnen, da sie doch hauptsächlich daraus bestand.

Kohlensäure bestehend. Rechnet man diese ausgeschiedenen Substanzen nun zu dem Gewichte der Thiere selbst nach dem Versuche hinzu, so muss sich ein Gewichtsüberschuss gegen das ursprüngliche Gewicht der Thiere ergeben, welcher, wenn wir den Stickstoff bei der normalen Respiration als indifferent betrachten, aus dem aufgenommenen Sauerstoff bestehen muss.

	283,382 Gr.
	1,312 -
	2,151 -
Summe	286,845 Gr.
Gewicht der Thiere vor dem Versuche	284,887 -
aufgenommener Sauerstoff	1,958 Gr.

Die ausgeathmete Kohlensäure, 2,151 Gr., enthält 0,587 Gr. Kohle und 1,564 Gr. Sauerstoff. Es sind also 0,394 Gr. Sauerstoff mehr aufgenommen worden, als erforderlich waren, die abgeschiedene Kohlensäure zu liefern.

Dieser Sauerstoff wird wahrscheinlich zur Bildung von Wasser verwandt, was aus den Boussingault'schen Versuchen über die Ernährung der Turteltauben um so glaublicher wird, da nicht aller Wasserstoff der Nahrung sich in den Excrementen wiederfindet.

Berechnet man die Menge des verbrannten Kohlenstoffes für 24 Stunden auf 100 Grm. Thier, so erhält man 0,0915 Grm.; an absorbirtem Sauerstoffe findet man für dieselbe Zeit und das gleiche Gewicht 0,3054 Grm. oder, auf 1 Thier für 24 St. berechnet, 0,0677 Grm. Kohlenstoff und 0,2259 Gr. Sauerstoff.

Es sind also auf 100 Theile Kohlenstoff anstatt der 266,7 Th. Sauerstoff, die zur Kohlensäure-Bildung erforderlich gewesen wären, 333 Th. Sauerstoff aufgenommen worden. Der Sauerstoff, der zu der Kohlensäure-Bildung verwandt wurde, verhält sich zu dem zu der Wasserbildung verwandten wie 100 : 25,19. Nach den Müller'schen Versuchen würden auf 1 Th. in 24 St. 0,0273 Gr. Kohlenstoff ungefähr kommen, also weniger als die Hälfte von dem, was ich gefunden.

II. Fünf Thiere, am 24. Juni gefangen, sehr wohl genährt, wurden am 26. Juni in den Apparat gebracht.

Gewicht vor dem Versuche	449,120
nach dem Versuche	447,900
Verlust	1,220.

Erzeugte Kohlensäure	2,112
darin enthaltener Kohlenstoff	0,576
abgedunstetes Wasser	0,965
absorbirter Sauerstoff	1,857
davon in der Kohlensäure enthalten	1,536
davon im Wasser enthalten	0,321

Verhältniss 100 : 20,90.

Dauer des Versuches 24 St. Temperatur 22,5° C.

100 Gr. Frösche absorbiren in 24 Stunden 0,4136 Gr. Sauerstoff,
- - — verbrennen - - — 0,1283 - Kohle.

1 Thier absorbirt in dieser Zeit 0,3714 Gr. Sauerstoff,
1 — verbrennt - - - 0,1152 - Kohlenstoff.

Der absorbirte Sauerstoff verhält sich zum verbrannten Kohlenstoff = 322 : 100.

Die Thiere hatten eine sehr bedeutende Menge von Excrementen ausgeleert, unter denen die Flügeldecken und Panzer von Maikäfern waren; die Menge dieser Ausleerungen betrug 45 Grm.

III. Vier sehr grosse Thiere, am 11. Juli gefangen, kamen am 12. Juli in den Apparat.

Gewicht vor dem Versuche	466,765
Gewicht nach dem Versuche	466,015
Verlust	0,750.

Ausgeathmete Kohlensäure	1,007
darin enthaltene Kohle	0,275
abgedunstetes Wasser	0,672
aufgenommener Sauerstoff	0,929
davon in der Kohlensäure enthalten	0,732
davon im Wasser enthalten	0,197

Verhältniss 100 : 26,91.

Dauer des Versuches 24 St. Temperatur 18° C.

100 Gr. Frösche absorbiren in 24 Stunden 0,1989 Gr. Sauerstoff,
- - — verbrennen - - — 0,0589 - Kohle.

1 Thier nimmt auf an Sauerstoff 0,2322 Gr.,
1 — verbrennt Kohlenstoff 0,0687 Gr.

Sauerstoff zu Kohlenstoff = 337 : 100.

Es wurden ausserdem noch mit 4 andern Partien der Thiere, die z. Th. auch frisch gefangen waren, dieselben Versuche angestellt. Die Resultate aller sieben Versuche sind in folgender Tabelle enthalten.

Dauer d. Versuchs, Stunden.	Verhältniss des Sauerstoffes zu dem verbrannten Kohlenstoffe.	1 Th. verbrannte Kohlenstoff in 24 Stunden.	100 Grm. Fr. verbrannten Kohlenstoff in 24 Stunden.	1 Th. absorbirte Sauerstoff in 24 Stunden.	100 Grm. Fr. absorbirten Sauerstoff in 24 Stunden.	Verhältniss des Sauerstoffes in der $\ddot{C}$ zu dem Sauerstoffe im Wasser.	Verhältniss des Sauerstoffes im geb. Wasser zu dem in der erzeugten Kohlensäure.
52	333 : 100	0,0677	0,0915	0,2259	0,3054	100 : 25,19	100 : 397
24	322 : 100	0,1152	0,1283	0,3714	0,4136	100 : 20,90	100 : 478
24	337 : 100	0,0687	0,0589	0,2322	0,1989	100 : 26,91	100 : 377
25	339 : 100	0,0581	0,0751	0,1971	0,2547	100 : 27,18	100 : 368
24	321 : 100	0,0623	0,0802	0,2001	0,2580	100 : 20,04	100 : 488
42	346 : 100	0,0320	0,0501	0,1128	0,1735	100 : 30,00	100 : 332
44	315 : 100	0,0316	0,1260	0,1003	0,3980	100 : 18,06	100 : 553

Aus der Uebersicht dieser Versuche geht hervor, dass eine viel grössere Menge Sauerstoff aufgenommen wird, als nöthig ist, um Kohlensäure zu bilden. Diese erfordert auf 100 Theile Kohle 266,7 Th. Sauerstoff, und in den vorherstehenden Versuchen findet man die Menge zwischen 315 und 346 schwankend. Wir werden weiter unten sehen, dass das Verhältniss von der Zeit namentlich abhängt, seit welcher die Thiere Nahrung zu sich genommen haben.

Dass eine bedeutendere Menge von Sauerstoff aufgenommen werde, als zur Kohlensäure-Bildung erforderlich ist, hat bekanntlich namentlich Dulong zu beweisen gesucht. Durch die vorstehenden Versuche scheint mir die Frage, wenigstens für diese Thierclasse, evident erwiesen.

Meine Versuche, welche ich mit den anderen Thierclassen angestellt habe, werde ich später ausführlich mittheilen; hier will ich nur eines Versuches mit dem Kaninchen erwähnen, welcher in einem, dem hier benutzten ganz ähnlichen Apparate

Zahl der Frösche.	Zeit des { Fanges. / Versuches.	Gewicht der Thiere vor dem Versuche.	Verlust während des Versuches.	Ausgeathmete Kohlensäure.	Darin enthaltener Kohlenstoff.	Abgedunstetes Wasser.	Absorbirter Sauerstoff.	In der Kohlensäure enthaltener Sauerstoff.	Im Wasser enthaltener Sauerstoff.
4	9. Juni, 11. Juni.	284,887	1,505	2,151	0,587	1,312	1,958	1,564	0,394
5	24. Juni, 26. Juni.	449,120	1,220	2,112	0,576	0,965	1,857	1,536	0,321
4	11. Juli, 12. Juli.	466,765	0,750	1,007	0,275	0,672	0,929	0,732	0,197
7	24. Juli, 30. Juli.	519,665	0,780	1,492	0,407	0,668	1,380	1,085	0,295
7	9. Juni, 4. Juli.	543,742	0,888	1,599	0,437	0,690	1,401	1,163	0,238
5	9. Juni, 20. Juni.	325,411	1,021	1,044	0,285	0,964	0,987	0,759	0,228
5	9. Juni, 24. Juni.	396,225	2,353	3,373	0,920	1,876	2,896	2,453	0,443

angestellt wurde. Der Cylinder *m* wurde mit einem grössern vertauscht. Das Thier war wohlgenährt und wurde 8 Stunden in dem Apparat gelassen. Es hatte nur ein wenig Urin ausgeschieden (9,162 Grm.).

Gewicht des Thieres vor dem Versuche	777,103
Gewicht des Thieres nach dem Versuche	776,683
Verlust	0,420.

Ausgeathmete Kohlensäure	8,846
abgedunstetes Wasser	0,831
aufgenommener Sauerstoff	8,257
davon in der Kohlensäure	6,433
zur Oxydation des Wasserstoffes hatten also gedient	1,824.

An dem von mir angewandten Apparate kann man sehr leicht die Beobachtung machen, ob Sauerstoff in grösserem Maasse absorbirt wird, als die Kohlensäure-Bildung erfordert.

Bekanntlich wandelt sich ein Volumen Sauerstoff in ein fast genau so grosses Volumen Kohlensäure um; wenn daher das Thier nur so viel Sauerstoff aufnimmt, als nothwendig ist, um Kohlensäure zu erzeugen, so würde sich das Luftvolumen, in dem es sich befindet, nicht ändern. Bringt man das Thier in den Cylinder *m*, schliesst die Hähne und giebt dem Hahne *h* die erste Querstellung, so dass *k* mit *m* communicirt, so sieht man bei dem unveränderten Thermometer- und Barometerstande der äusseren Luft das Quecksilber in *k* fortwährend steigen. In einem Versuche, in welchem 5 Thiere von 396 Grm. Gewicht angewandt worden waren, stieg das Quecksilber in 3 Stunden um 42 Millim. Auch bei dem Kaninchen trat dieselbe Erscheinung ein.

Die Thiere (Frösche), welche in luftwarmem Wasser aufbewahrt wurden, mussten eine etwas höhere Temperatur als die atmosphärische Luft besitzen, in jedem Falle das Kaninchen eine bedeutend höhere; daher hätte das Barometer in *k* eher fallen als steigen müssen.

Oeffnete man den Hahn *h*, so drang, wie am Schwefelsäure-Apparat sogleich zu sehen war, die Luft sehr lebhaft ein. Hält man die Thiere länger im abgeschlossenen Raume als einige Stunden, so treten Complicationen ein, von denen ich sogleich sprechen werde. Schon aus diesem Grunde konnte keine Controle der erwähnten Erscheinungen durch die Bestimmung der Abnahme des Luftvolumens in *m* angestellt werden, und um so weniger suchte ich eine solche zu benutzen, da dann alle oben angeführten Fehler früherer Beobachtungen die meinigen gleichfalls begleitet haben würden.

Ueber den Einfluss der Tageszeit auf die Respiration.

Prout*) hat durch sehr genaue Versuche nachgewiesen, dass die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure zu den verschiedenen Tageszeiten verschieden sei. Die grösste Menge wird nach ihm zwischen 11 und 1 Uhr Morgens ausgeathmet; bis 6—8 Uhr ist sie ihrem Minimum nahe, erreicht wird diess erst gegen Mitternacht; dann steigt die Menge bis gegen Mittag wiederum.

---

*) Beobachtungen über die Menge des kohlensauren Gases bei der Ausathmung zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Umständen. Schweigg. Journ. Bd. XV. S. 47.

Ich beschränkte mich darauf, zu untersuchen, ob auch diese Thiere während der Nacht eine verminderte Respiration zeigten. Die Thiere wurden, bald nachdem sie gefangen waren, in den Apparat gebracht. Ihr Gewicht betrug 525,352 Grm.; es waren 7 an der Zahl. Der Versuch dauerte von 9½ Uhr Morgens bis 9½ Uhr Abends. Die ausgeathmete Kohlensäure betrug während dieser Zeit 0,570 Grm. = 0,155 Grm. Kohle. Sauerstoff wurde aufgenommen 0,507 Grm., davon in der Kohlensäure 0,415, im Wasser 0,092 Grm. waren. Das Verhältniss des aufgenommenen Sauerstoffes zu dem verbrannten Kohlenstoffe = 327 : 100.

Die Thiere wurden im Apparate gelassen und der Versuch nach 12 Stunden beendigt. Sie hatten während der Nacht nur 0,435 Grm. Kohlensäure = 0,119 Grm. Kohle erzeugt; 0,407 Grm. Sauerstoff aufgenommen, davon 0,316 Grm. zur Kohlensäure-, 0,091 Grm. zur Wasserbildung verbraucht. Der aufgenommene Sauerstoff verhält sich zu dem verbrannten Kohlenstoffe = 342 : 100.

Es ist sehr merkwürdig, dass die zu der Wasserbildung verwandte Sauerstoffmenge sich bei Tag und Nacht gleich blieb, während die Kohlensäureproduction sich so wesentlich änderte.

In einem andern Versuche respirirten vier Frösche von 273,745 Grm. Gewicht wiederum von 9½ Uhr Morgens bis zu derselben Zeit Abends 0,230 Grm. Kohlensäure = 0,063 Kohlenstoff. Sie nahmen im Ganzen 0,178 Grm. Sauerstoff auf, und zwar 0,167 zur Kohlensäure-, 0,011 zur Wasserbildung.

In den nächsten 12 Nachtstunden wurden nur 0,125 Grm. Kohlensäure ausgehaucht, = 0,034 Kohle. Aufgenommen wurden 0,084 Grm. Sauerstoff, während die erzeugte Kohlensäure 0,091 Grm. Sauerstoff erfordert hätte. Die Thiere waren schon sehr durch anhaltendes Fasten geschwächt. Die Differenz von den 7 Milligr. kann man als einen Beobachtungsfehler ansehen, obwohl ich nicht glaube, dass sie dadurch herbeigeführt worden ist. Ich werde Gelegenheit haben, auf diesen Umstand noch einmal zurückzukommen.

Diese Versuche zeigen in Uebereinstimmung mit den Prout'schen Erfahrungen, dass die Kohlensäure-Production bei Tage stärker *als bei Nacht ist.*

Im ersten Versuche, bei kräftigen Thieren, verhielt sich die Kohlensäuremenge = 100 : 76,3.

Im zweiten Versuche, bei schwachen Thieren, = 100 : 54,3.

Die Sauerstoffmengen verhielten sich im ersten Falle = 100 : 80,3; im zweiten = 100 : 47,2.

Einfluss der Temperatur auf die Respiration.

Der Einfluss, welchen die Temperatur der umgebenden Luft auf die Respiration ausübt, wurde auf die Weise untersucht, dass man den Cylinder *m* auf Holzklötzen in einen weiteren und höheren Cylinder brachte, welcher mit Wasser von verschiedener Temperatur gefüllt war, so dass der Cylinder *m* ebenfalls die Temperatur des Wassers erhielt. Das Thermometer in *m* zeigte die constante Temperatur des Raumes an. Um die Temperatur des umgebenden Wassers zu reguliren, so wurde dafür gesorgt, dass es oben abfliessen konnte, während frisches Wasser aus einem darüber stehenden Behälter durch einen langen Trichter auf den Boden des Gefässes strömen und das darüber stehende Wasser von unten nach oben verdrängen konnte. Wurde kälteres Wasser, als die Temperatur der Atmosphäre betrug, angewandt, so wurde die Einrichtung umgekehrt getroffen. Das Wasser floss in der Nähe des Bodens ab und von oben her zu. Die Temperaturen, welche angewandt wurden, waren: 2—3° C., 6—7° C., 12—14° C., 18—20° C., 28—30° C. Jedesmal wurden die Thiere 6 Stunden im Apparate gelassen, nachdem sie, wenn sie herausgenommen waren, in frisches Wasser von 8—10° gebracht wurden.

Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate:

Gewicht der 6 Frösche.	Temperatur.	Zeit des Versuches.	Ausgeathmete Kohlensäure.	Darin enthaltener Kohlenstoff.	Aufgenommener Sauerstoff.	Davon in der Kohlensäure.	Davon im Wasser.	Verhältniss von O : C.
436,251	2—3° C.	8—2 Uhr.	0,102	0,0278	0,0800	0,0742	0,0058	287 : 100
436,051	6—7° C.	3—9 —	0,325	0,0886	0,3190	0,2364	0,0826	360 : 100
430,125	12—14° C.	6—12 —	0,306	0,0835	0,2860	0,2225	0,0635	342 : 100
428,800 *)	18—20° C.	4—10 —	0,289	0,0790	0,2630	0,2100	0,0530	345 : 100
428,705	28—30° C.	9—3 —	0,201	0,0546	0,1570	0,1464	0,0106	287 : 100

*) Die Thiere hatten ihr Gewicht durch Ausscheidung von Excrementen vermindert.

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die Thiere am meisten bei einer ziemlich niedrigen Temperatur, 6—14°, respiriren, und dass hier eine Differenz von 6—7° wenig Einwirkung ausübt. Sinkt die Temperatur bis nahe zu dem Eispuncte, so wird die Respiration viel schwächer; sie nähert sich fast der reinen Kohlenstoffverbrennung, wie wir es später bei den abgehungerten Thieren finden werden. Dasselbe findet bei einer ziemlich hohen Temperatur von 28—30° statt, wobei die Thiere schon ziemlich matt waren. Hier war zwar die Respiration selbst stärker als bei 0°, indessen dasselbe Verhältniss zwischen aufgenommenem Sauerstoff und ausgeschiedener Kohlensäure.

Respiration in reinem Sauerstoffgase.

Die früheren, wenig zahlreichen Versuche über die Respiration in reinem Sauerstoffgase haben zu verschiedenen Resultaten geführt. Lavoisier und Séguin *) hatten gefunden, dass Meerschweinchen in 24 Stunden gleich viel Sauerstoff verzehrten, mochten sie in atmosphärischer Luft oder in reinem Sauerstoffgase sich befinden. Dagegen suchten Allen und Pepys nachzuweisen, dass die Respiration durch die Einwirkung des reinen Sauerstoffes die Kohlensäure-Bildung vermehre, während mehr Sauerstoff dem Volumen nach verschwinde, als die erzeugte Kohlensäure betrage. Diess bei den Meerschweinchen gewonnene Resultat änderte sich bei den Tauben **). Ich stellte meine Versuche auf folgende Weise an.

Der Respirations-Cylinder wurde mit reinem Sauerstoffgase gefüllt, indem er mit ausgekochtem Wasser angefüllt, über ausgekochtes Wasser umgestürzt und der Sauerstoff hineingeleitet wurde. Die Frösche waren inzwischen in einen zweiten Cylinder gebracht, der, mit einer Glasplatte verschlossen, mit den Thieren gewogen wurde. Der mit Sauerstoff gefüllte Cylinder wurde gleichfalls mit einer Glasplatte verschlossen und der zweite auf demselben umgestürzt. Die Platten wurden weggezogen und die Thiere stürzten in den Sauerstoff-Cylinder hinab. Dieser wurde möglichst schnell mit der Messingplatte bedeckt. Der mit dem Sauerstoff und den Thieren angefüllte Cylinder wurde darauf

---

*) *Annales de Chim. XCI. p.* 318.

**) Schweigg. Journ. I. S. 182. LVII. S. 337.

gewogen, der Aspirator weggenommen und an dem andern Ende ein Gasometer angebracht, welches reines Sauerstoffgas enthielt, das den Thieren zugeleitet wurde. In 24 Stunden wurde etwa ein halber Cubikfuss Sauerstoff durch den Apparat geleitet. Nach Beendigung des Versuches wurden die Thiere in dem mit dem Sauerstoff gefüllten Cylinder gewogen; der in den Kali- und Chlorcalcium-Apparaten enthaltene Sauerstoff wurde vor der Wägung durch atmosphärische Luft verdrängt.

Die Thiere, welche zu dem Versuche angewandt wurden, hatten vorher zu einem andern, gewöhnlich angestellten Versuche gedient, um einen Anhalt zu haben, wie weit das Resultat sich durch die Anwendung des Sauerstoffes verändert.

Der Versuch ergab:

Gewicht der Thiere vor dem Versuche	525,352
Gewicht der Thiere nach dem Versuche	524,507
	0,845.
Ausgeathmete Kohlensäure	1,005
darin Kohle	0,274
abgedunstetes Wasser	0,754
aufgenommener Sauerstoff	0,914
davon in der Kohlensäure	0,731
davon im Wasser	0,183

Verhältniss = 400:100; umgekehrt 100:25,03.

O : C = 333 : 100.

100 Gr. Fr. absorbiren in 24 St. 0,1741 O; 1 Fr. = 0,1306 O,
100 Gr. Fr. verbrennen in 24 St. 0,0522 C; 1 Fr. = 0,0391 C.

Drei Tage, nachdem die Thiere diesem Versuche ausgesetzt waren, wurden sie zu dem Sauerstoffversuche benutzt.

Der Versuch ergab:

Gewicht der Thiere vor dem Versuche	501,202
Gewicht der Thiere nach dem Versuche	501,025
	0,177.
Ausgeathmete Kohlensäure	1,030
darin Kohle	0,281
abgedunstetes Wasser	0,278
aufgenommener Sauerstoff	1,121
davon in der Kohlensäure	0,749
davon im Wasser	0,372.

Verhältniss = 201 : 100; umgekehrt 100 : 49,66.

Dauer des Versuches: 24 Stunden. O : C = 399 : 100.

100 Fr. absorbiren in 24 St. 0,2237 O; 1 Fr. = 0,1601,
100 Fr. verbrennen in 24 St. 0,05608 C; 1 Fr. = 0,0401.

Die Quantität der ausgeathmeten Kohlensäure hat sich also fast gar nicht geändert, während die absorbirte Sauerstoffmenge sich wesentlich vermehrt hat. Es muss also nothwendig durch die Einwirkung des Sauerstoffes eine bedeutendere Wasserstoff-oxydation stattgefunden haben. In der That ist die doppelte Quantität Wasserstoff oxydirt worden, als bei Anwendung der atmosphärischen Luft.

Bei der Sauerstoffrespiration muss nothwendiger Weise Stickgas ausgehaucht werden, wie diess von früheren Chemikern beobachtet worden ist, da diese Gasart, im Blute enthalten, durch die diffundirende Eigenschaft des eingeathmeten Sauerstoffes hat ausgetrieben werden müssen.

Respiration in reinem Wasserstoffgase.

Ueber die Respiration der Thiere im Wasserstoffgase sind schon von Spallanzani Versuche angestellt worden*), welcher Schnecken in Stickstoff- und Wasserstoffgas athmen liess. Er fand, dass sie Kohlensäure ausathmen, und zwar angeblich mehr als beim Aufenthalte in atmosphärischer Luft. Er nahm deshalb an, die Kohlensäure präexistire in dem Blute; bei der Respiration in der atmosphärischen Luft nehme auch der Sauerstoff keinen Antheil an der Kohlensäure-Bildung, sondern vereinige sich mit der thierischen Faser.

Später sind ähnliche Versuche angestellt worden von H. Davy**), Coutanceau, und zwar mit warmblütigen Thieren; diese beweisen, wie J. Müller sagt, nichts, da die Lungen selbst noch Kohlensäure enthalten haben müssen, die nicht vor dem Versuche herausgeschafft wurde. Auch von Nysten's Versuchen ist diess gesagt, doch mit Unrecht, denn dieser stellte den Versuch auf die Weise an, dass er den Thieren die Luftröhre durchschnitt, an diese nun die Luftpumpe anbrachte, die Lungen von der darin enthaltenen Luft schnell entleerte

*) *Mémoire sur la respiration, par* Sennebier, *p.* 343.

**) Gilb. Ann. XIX. S. 320.

und darauf die zu respirirende Gasart einströmen liess *). Edwards **) hat eben so wie Collard de Martigny ***) und später Joh. Müller, z. Th. in Gemeinschaft mit Bergemann †), und endlich L. Bischoff ††) Versuche mit Fröschen angestellt, welche mit zusammengedrückten Lungen über Quecksilber in reines Wasserstoffgas gebracht wurden.

Die Versuche konnten nichts Anderes beweisen, als dass in dem Blute Kohlensäure enthalten ist; da man diess auf andere Weise jetzt gezeigt hat, so würden fernere Versuche über diesen Gegenstand überflüssig gewesen sein, wenn die Versuche nicht zu sehr seltsamen Resultaten geführt hätten. Diese sind jedoch grossentheils wahrscheinlich nicht ganz genau ausgefallen, da schon die lange Zeit, welche die Thiere in dem Wasserstoffgase athmeten †††), zeigt, dass dieses unmöglich frei von Sauerstoff gewesen sein kann.

Auch das Auspressen der Luft aus den Lungen kann durch Zusammendrücken derselben nicht vollständig erfolgen, weshalb Müller schon zur Luftpumpe seine Zuflucht nahm; dieser Versuch gab eine weit längere Lebensdauer der Thiere.

Ich habe bei meinen Versuchen namentlich darauf Rücksicht genommen, dass der Wasserstoff nicht allein frei von Sauerstoff, sondern auch frei von andern den Thieren schädlichen Substanzen sei. Das Gas mit Alkohol zu waschen, nützt natürlich allein so gut wie nichts, überdiess sind bekanntlich die Frösche gegen Weingeist so empfindlich, dass sie schnell durch denselben getödtet werden.

Die Bereitung des reinen Wasserstoffgases ist bekannt ††††); es wurde in dem Gasometer *A* über ausgekochtem Wasser aufgefangen. Der gewogene Cylinder *B*, von ganz ähnlicher Einrich-

---

*) *Nysten, Recherches de Physiologie et de Patholog. chim.* p. 225.

**) *Influence des agens physiques*, p. 445.

***) *Magendie, Journ. de Physiologie*, 1830. p. 121.

†) Physiologie, Bd. I. Aufl. 4. S. 256.

††) *Commentatio de novis quibusdam experim.* p. 20.

†††) In einem von Müller angestellten Versuche lebten die Thiere 20 Stunden und waren nachher nur scheintodt. Bei Bischoff, Edwards u. s. w. lebten sie 8 Stunden.

††††) Vergl. dies. Journ. Bd. XXVI. S. 461.

tung wie der früher angewandte *m*, war mit zwei gewöhnlichen Hähnen *d* und *e* versehen. In ihn wurden die zu dem Versuche bestimmten Thiere gebracht. Die Röhre *c* verband den Hahn *e* mit der grossen zweistiefligen Luftpumpe *C*, welche ungemein schnell evacuirte. Das Gasometer *A* war mit einem fünf Fuss langen Glasrohre *a* verbunden, das selbst wieder mit der, mit kaustischen Kalistücken angefüllten Uförmigen Röhre *b* in Verbindung stand. Hier wurde jede Spur dem Wasserstoff beigemischter Kohlensäure, die nur aus dem zur Füllung des Gasometers benutzten Wasser herrühren konnte, aufgenommen. Der gleichfalls aus dem Füllwasser, wenigstens grösstentheils, herrührende Sauerstoff wurde dadurch entfernt, dass eine Anzahl von Lampen mit doppeltem Luftzuge unter die Glasröhre *a* gesetzt wurden, wodurch die Röhre an mehreren Stellen so glühend gehalten wurde, dass man fast ein Aufblähen derselben zu befürchten hatte. Zum Ueberfluss wurde eine weite Glasröhre *h*, mit Platinschwamm gefüllt, zwischen *a* und *b* angebracht. Soll diese ganz wirksam sein, so ist es nothwendig, sie auch etwas zu erwärmen. Bei dieser Vorsichtsmaassregel wurde demnach die Röhre *a* stellenweise geglüht und der übrige Theil durch Hin- und Herbewegen einer Lampe unter der Röhre heiss erhalten. Auf diese Weise konnte man sicher sein, einen von allem Sauerstoff freien Wasserstoff zu haben. Der Versuch selbst wurde in folgender Weise ausgeführt:

Die Thiere wurden in den Cylinder *B* eingewogen, dieser mit geschlossenen Hähnen in die Verbindung des ganzen Apparates gebracht; aus dem Gasometer *A* wurde aber Wasserstoff in den Cylinder *B* geleitet, um die Röhren *a*, *b* etc. mit Wasserstoff zu füllen, damit sie nicht beim Erglühen explodirten. Der Hahn *d* wurde geschlossen, *e* geöffnet und nun möglichst schnell evacuirt; die Röhre *a* glühte und der obere Theil des Gasometers *A* war mit Wasser gefüllt, der Hahn *f* noch geschlossen. Sowie die Evacuation vollendet war, was am Barometer *g* beobachtet wurde, öffnete ein Gehülfe den Hahn *f* und sogleich darauf den Hahn *d*. Man liess das Gas ziemlich langsam einströmen, damit kein Sauerstoff unverbrannt entwiche. Als das Barometer *g* wieder völlig gesunken war, wurde die Operation noch einmal und dann zum dritten Male wiederholt. Auf diese Weise war man *sicher*, dass sich die Thiere in sauerstofffreiem Wasserstoffe be-

nden und dass ihre Lungen frei von Kohlensäure waren. Die ähne *d* und *e* wurden geschlossen und bald starben die Thiere iter den von J. Müller beschriebenen Erscheinungen. Zuerst hläfrig werdend, vergassen sie, wie diess bei Scheintodten zu in pflegt, das Athmen; gerüttelt, begannen sie von Neuem zu hmen; schienen wieder einzuschlafen; begannen nach einiger eit Luft zu schnappen und starben nach einer halben Stunde, ätestens nach einer Stunde. Sie wurden zwei Stunden in der 'asserstoff-Atmosphäre gelassen. Dann wurde der Cylinder in n gewöhnlichen Apparat eingeschaltet, an Stelle des Cylin- rs *m*, die Luft durch atmosphärische verdrängt und die Kohlen- ure aufgefangen.

Ein Wiederaufleben der Thiere war niemals zu beobachten. 'enn daher in Müller's Versuchen die Thiere 22 Stunden leb- n, in denen, wo die Luft ausgepumpt wurde, wie es scheint, sie ich 3 Stunden nur scheintodt waren, so musste Sauerstoff im 'asserstoffe gewesen sein, wie in dem von Bischoff ange- andten gleichfalls, wenn seine Thiere gegen 6 Stunden lebten. on Edwards's Versuchen kann nun dasselbe gelten, und noch ehr von Martigny's, der seine Thiere überdiess noch vorher ieder an die Luft brachte. Bergemann's Stickstoff muss eichfalls viel Luft noch enthalten haben, eben so Müller's. af die von Bergemann angewandten Weisen lässt sich kein ickgas bereiten; wenn es aus atmosphärischer Luft dargestellt ird mittelst Phosphor, so dauert es ausserordentlich lange, ehe an allen Sauerstoff absorbirt hat.

Der Luftstrom, welcher durch den Cylinder hindurchgeleitet urde, war stark genug, um in einer halben Stunde das vierfache olumen der darin enthaltenen Luft hindurch zu führen. Der pparat wurde nach einer Stunde auseinander genommen, die hiere aufbewahrt; sie lebten nicht wieder auf.

4 Thiere, welche zusammen 257 Grm. wogen, lieferten bei esem Versuche 0,079 Grm. Kohlensäure. 100 Grm. Thiere = ,0307 Grm.

Ein Thier würde circa 20 Milligramme geliefert haben, wäh- nd bei Edwards ein Thier 58 Milligr. gegeben hatte.

Der Versuch wurde noch auf eine zweite Art angestellt, die doch zu complicirt und schwierig mit gehöriger Geschwindig-

keit auszuführen ist, als dass es möglich wäre, ihr den Vorzug vor der sehr einfachen, sichern und accuraten Methode, die so eben angeführt ist, einzuräumen. Der Versuch wurde nämlich in folgender Art angestellt:

Der Cylinder *B* wurde mit kochendem destillirtem Wasser angefüllt; während es noch siedete, indem der Cylinder selbst auf einem Sandbade erhitzt wurde, wurde die Messingplatte aufgedeckt und luftdicht aufgeschraubt; sogleich wurde aus dem Wasserstoff-Entwickelungs-Apparate durch die Röhre *k* reines Wasserstoffgas eingeleitet. Das erkaltende Wasser sättigte sich daher völlig mit diesem Gase, ohne eine Spur von atmosphärischer Luft zu erhalten. Beim Erkalten zog sich das Wasser sehr zusammen. Der freie Raum, der daher im Cylinder entstand, füllte sich mit Wasserstoff an. Als die Temperatur des Wassers bis auf 24° gesunken war, während der Wasserstoffstrom unausgesetzt einströmte, wurde die Platte abgenommen und schnell fünf Frösche in den Cylinder gebracht. Da ihr Volumen grösser war als das des leeren Raumes, so drückten sie Wasser heraus, und beim Auflegen der Platte blieb nur eine sehr kleine Menge Luft im Apparate zurück. Der Hahn *e* wurde nun mit der Luftpumpe verbunden und mehrere Male evacuirt. Das mit Wasserstoff gesättigte Wasser kochte stark auf und es blieb daher keine Spur von Luft im Apparate zurück. Die Hähne wurden geschlossen und der Cylinder mit dem Wasserstoff-Apparate in Verbindung gebracht, so dass das Gasentbindungsrohr mit dem Hahne *e* verbunden wurde. Die Hähne wurden geöffnet und der Wasserstoff drängte nun das Wasser aus dem Cylinder heraus. Der Trichter in der Entbindungsflasche muss natürlich hierzu eine bedeutende Länge haben. Ich wählte ihn mindestens ein Metre lang. Als alles Wasser bis auf weniges, auf dem Boden befindliches ausgedrängt war, wurden die Hähne geschlossen und der Cylinder an die Stelle vom Cylinder *m* (Fig. 1) eingeschaltet und nun verfahren wie oben.

Die Thiere, welche 307 Grm. wogen, lieferten hierbei 0,079 Grm. Kohlensäure; diess giebt auf 100 Grm. Thier 0,0257 Grm. Kohlensäure. Die Menge fiel etwas kleiner aus als in dem vorhergehenden Versuche und musste es, da die Operation länger dauerte, ehe das Thier in den eigentlich abgesperrten Raum kam.

Diese Versuche bestätigen die Kohlensäure-Aushauchung bei den Thieren, wenn sie im reinen Wasserstoffgase sich befinden. Sie zeigen zu gleicher Zeit, dass diese Aushauchung viel unbedeutender ist, als man früher angegeben, ferner, dass die Thiere nur eine viel kürzere Zeit im *reinen* Wasserstoffgase leben können, als die meisten früheren Beobachter fanden.

Auch hier ist es natürlich, dass die ausgehauchte Kohlensäure mit Sauerstoff und Stickstoff vermischt gewesen sein musste; diess näher zu untersuchen, hielt ich für überflüssig.

Verhalten der Thiere im luftleeren Raume.

Die sechs Thiere, welche drei Tage zuvor gefangen waren, wurden in den Cylinder *m* gebracht und dieser, wie bei der ersten Versuchsreihe, mit den Röhren a', a'', a''' und b', b'', b''' in Verbindung gebracht. Der Kugelapparat *e* und die mit Schwefelsäure gefüllte Röhre wurden mit einem Uförmigen trockenen Kalirohr und einem Chlorcalciumrohr vertauscht, da die mit Flüssigkeiten gefüllten Apparate nicht im luftleeren Raume angewandt werden konnten.

Dem Hahn *h* wurde die zweite Querstellung gegeben, wodurch der Cylinder *m* vollständig abgeschlossen wurde. Die Luftpumpe *C* wurde mit dem Rohre a' luftdicht verbunden.

Zur Probe wurde der Hahn *g* geschlossen und dann völlig bis auf 1 Linie ausgepumpt; da kein grosser, zu evacuirender Raum vorhanden war, so geschah die Evacuation fast augenblicklich.

Da die Apparate selbst, so wie die angewandten Kautschukröhren völlig schlossen, so veränderte sich das Barometer an der Luftpumpe nicht. Sodann wurde der Hahn *g* geöffnet und die Luft sehr langsam ausgepumpt. Das ausgepumpte Wasser und die Kohlensäure mussten durch die Chlorcalcium- und Kaliröhre hindurchstreichen, woselbst sie absorbirt wurden.

Die letzten Kali- und Chlorcalciumröhren hatten fast nichts an Gewicht zugenommen. Beim langsamen Auspumpen verhielten sich die Thiere anfangs ganz ruhig, fingen bei einer Evacuation auf 2 Zoll jedoch an sehr unruhig zu werden und zeigten bald darauf Symptome von Scheintod und Schlafsucht, aus der sie durch Rütteln erweckt werden konnten und auch zum Theil selbst daraus erwachten, indem sie gewaltsam im Apparate umhersprangen. Bei einer Evacuation auf 2 Linien schwollen die Thiere

ausserordentlich auf. Bei einigen trat die Zunge weit heraus, stark angeblasen; ihre einzelnen Blätter trennten sich, und dennoch lebten die Thiere in diesem Zustande über 50 Minuten, noch zu dieser Zeit zuweilen fortkriechend, und zwar bei einem Atmosphärendruck von noch nicht 2 Linien. Nach einigen Stunden wurde durch *h* trockene und kohlensäurefreie Luft hinzugelassen. Die Thiere sanken dabei ganz ausserordentlich stark zusammen, so dass sie aus blossem Skelett und Haut zu bestehen schienen. Das Auspumpen wurde jetzt wiederholt; die Thiere schwollen von Neuem auf, jedoch bei weitem nicht so wie vorher; Luft wurde wiederum hinzugelassen und diess 6 mal wiederholt. Die Thiere wurden gewogen, die einzelnen Apparate gleichfalls. War der Versuch ganz genau angestellt worden, so musste die Gewichtszunahme der Apparate genau übereinstimmen mit der Gewichtsabnahme der Thiere. Man konnte jedoch voraussetzen, dass die Apparate einen geringen Gewichtsüberschuss zeigen würden, da die Thiere, nachdem sie in den Apparat gebracht wurden, nicht augenblicklich in das Vacuum versetzt werden konnten. Das Wägen und Zusammensetzen des Apparates dauerte mit dem Beginnen des Auspumpens ungefähr eine Viertelstunde. Während dieser Zeit mussten sie schon Sauerstoff absorbirt und als Kohlensäure und Wasser ausgehaucht haben. Die Apparate mussten daher einen Gewichtsüberschuss zeigen, dem diese Sauerstoff-Aufnahme in einer Viertelstunde ungefähr gleichkam.

Das Gewicht der Thiere vor dem Versuche war	486,323
das Gewicht der Thiere nach dem Versuche war	485,485
Verlust	0,838.
Wasser war abgedunstet	0,605
Kohlensäure war aufgefangen	0,242
	0,847.
Differenz	0,009.

Ein Versuch, der mit Thieren angestellt worden war, die an demselben Tage gefangen waren und dem Versuche einen Tag früher, als der eben beschriebene ausgeführt wurde, unterworfen wurden, zeigte, dass 4 Thiere in 24 Stunden 0,929 Grm. Sauer-

stoff aufgenommen hatten, oder 100 Grm. Thiere 0,1989 Grm. Demnach mussten diese 6 Thiere in einer Viertelstunde aufgenommen haben im Verhältniss von 6:4 Thieren 0,0145 Grm. oder im Verhältniss von 486 Grm. : 466 Grm. 0,0095 Grm. Das letztere Verhältniss würde sich offenbar der Wahrheit mehr nähern. Diess würde die beobachtete Differenz in jedem Falle vollständig ausgleichen.

Wenn wir die Differenz von 9 Milligrammen nicht in Anschlag bringen und die gefundene Menge von Kohlensäure als die in den Thieren befindlich gewesene betrachten, so erhalten wir, da die Temperatur der Frösche immer einige Grad höher ist als die der atmosphärischen Luft, wenn sie sich längere Zeit darin aufhalten, für die Temperatur von 20° C. bei dem spec. Gew. der Kohlensäure = 1,52, an Volumen 116,3 Cub.-Centim., oder für einen Frosch 19,4 Cub.-Centim. Kohlensäure oder 0,0403 Grm., oder für 100 Grm. Frösche 24,9 Cub.-Cent. oder 0,0498 Grm. Kohlensäure. Der Ueberschuss von 9 Milligrammen kann nur zum Theil auf Kohlensäure gerechnet werden, daher der Fehler, der gemacht werden kann, wenn man ihn vernachlässigt, sehr unbedeutend, nämlich nicht $\frac{1}{50}$ sein kann.

Man konnte annehmen, dass durch diesen Versuch die ganze Menge der Kohlensäure gefunden war, welche sich in den Thieren befand. Der Versuch schien so gut gelungen, dass es eine Grausamkeit gewesen wäre, ihn auf dieselbe Weise zu wiederholen *).

Er wurde nun in folgender Modification angestellt:

Vier Frösche, vier Tage vor dem Versuche gefangen, wurden in den Apparat gebracht. Gewicht 325,231

Nach dreimaligem Auspumpen hatten sie abgegeben: Kohlensäure 0,073.

Sie wurden jetzt im Wasserstoff gelassen, bis sie gestorben waren. Die Luft, welche darauf hindurchgeleitet wurde, führte

*) Man kann sich dieses Versuches bedienen, um die Quantität des Blutes in den Thieren zu bestimmen, wenn man vorher die Kohlensäuremenge in dem Blute mit Genauigkeit aufgefunden hat. Natürlich findet man in jedem Falle zu viel Kohlensäure und daher auch zu viel Blut, da die Kohlensäure nicht im Blute allein enthalten ist. Doch kann man hierdurch finden, welche Blutmenge *höchstens* im Thiere enthalten sein kann.

noch an Kohlensäure mit sich fort, die also im Wasserstoffe gehaucht war, 0,070 Grm.

Endlich wurde der Hahn *h* geschlossen und die Thier wiederholt bis zum starken Aufschwellen ausgepumpt. Hi entwickelte sich noch 0,052 Grm. Kohlensäure.

Im Ganzen also	0,195
Wasser war abgedunstet	0,574
	0,769.
Der Gewichtsverlust, den die Frösche erlitten, betrug im Ganzen	0,762.

Jener Ueberschuss von 7 Milligrammen rührt davon dass beim Beginne des Versuches Sauerstoff aufgenommen

100 Grm. Frösche athmeten demnach aus: 0,060.

Diese Zahl übertrifft die vorher gefundene um etwa ist wohl möglich, dass hier der Gasaustausch noch vollkom stattgefunden hat wie in dem vorigen Versuche.

Um zu sehen, wie gross im Durchschnitt die Menge der lensäure sein möchte, welche in den Lungen der Thiere e ten sein kann, wurden noch 6 Frösche von 440,250 Grm. Ge in den Cylinder gebracht, die Röhre *a'* mit der Luft verbunden und die Luft bis auf sechs Linien evacuirt; Raum wurde erhalten, bis einige Thiere scheintodt wurden schon nach 10 Minuten eintrat. Jetzt wurde langsam atm rische Luft hinzugelassen; die Operation wurde 5mal wied Die Thiere hatten dabei 0,083 Grm. Kohlensäure geliefert 100 Grm. Frösche 0,0188 Grm. Diese Kohlensäure ist scheinlich nur aus den Lungen, nicht aus dem Blute entw Dieses giebt die absorbirte Kohlensäure viel schwerer ab zwar erst bei einem Luftdruck, der weniger als 2 Lini trägt. Daher fingen auch in den früheren Versuchen die F so spät an aufzuschwellen, da erst bei dem geringsten Lu die Gase sich aus dem Blute entbanden.

Im vorigen Versuche kamen auf 100 Grm. Frösche (Grm. Kohlensäure, oder auf 1 Thier 0,0195 Grm., in Versuche auf 1 Thier 0,0138, so dass das Mittel auf ein g Thier 0,016 Grm. sein möchte.

Respiration im abgeschlossenen Raume.

Bischoff hatte schon die Vermuthung ausgesprochen, dass die Respiration der Thiere im abgeschlossenen Raume eine andere sein könnte wie die in freier Luft. Man kann diess schon *a priori* beweisen, da die Respirations-Erscheinungen sich nothwendiger Weise nach der eingeathmeten Gasart ändern müssen, wenn auch alle anderen Verhältnisse ungeändert bleiben. Wenn die atmosphärische Luft mit Kohlensäure geschwängert ist, ihres Sauerstoffes grossentheils beraubt, so muss also eine andere Inspiration auch eine veränderte Exspiration hervorrufen. Die Versuche hierüber haben diess völlig bestätigt.

Um einen Anhalt für die Vergleichung zu haben, liess man die Thiere zuerst unter gewöhnlichen Umständen in dem Apparate, sodann in demselben, indem er geschlossen war.

I. Die 5 Thiere, welche 374,977 Grm. wogen, absorbirten in 24 Stunden 0,5257 Grm. Sauerstoff und verbrannten 0,1420 Grm. Kohlenstoff. Diess giebt auf 100 Grm. Frösche 0,1406 Grm. Sauerstoff und 0,0406 Grm. Kohlenstoff, oder auf 1 Thier 0,10514 Grm. Sauerstoff und 0,0304 Grm. Kohlenstoff. Das Verhältniss des aufgenommenen Sauerstoffes zu dem ausgehauchten Kohlenstoffe = 346 : 100; das des Sauerstoffes in der Kohlensäure zu dem im gebildeten Wasser = 100 : 30.

Fünf Tage nach diesem Versuche wurden diese Thiere, welche 359,320 Grm. wogen, in dem Cylinder *m* abgeschlossen. Nach vier Stunden wurde ein Strom eine halbe Stunde lang hindurchgeleitet. In diesen $4\frac{1}{2}$ Stunden hatten die Thiere ausgeathmet:

	0,184 Kohlensäure,
darin	0,050 Kohle.
Sauerstoff aufgenommen	0,187
davon in der $\ddot{C}$	0,134
davon im Wasser	0,072

Verhältniss = 100 : 53,7. O : C = 412 : 100.

100 Grm. Fr. würden demnach in 24 St. athmen 0,2747 Grm. O und an Kohlenstoff verbrennen 0,0666.

Dabei stieg natürlich das Quecksilber in dem Rohre *k* sehr stark.

Die Thiere blieben nun im Apparate, es wurde frische Luft hindurchgeleitet, so wie bei den ersten Versuchen, und zwar noch 19 Stunden lang. Es ergab sich dabei, dass in den 24 Stunden 0,667 Grm. Kohlensäure = 0,182 Grm. Kohle aus-

geathmet wurden, dafür 0,588 Grm. Sauerstoff absorbirt, wovon 0,485 auf die Kohlensäure, 0,103 auf das Wasser kommen.

100 Grm. Fr. nahmen in 24 St. im Ganzen auf 0,1638 Grm. O,
100 Grm. Fr. verbrannten 0,0507 Grm. O.

1 Fr. nahm Sauerstoff auf in 24 St. 0,1588,
1 Fr. verbrannte Kohlenstoff 0,03728.

Das Verhältniss des Sauerstoffes in C̈ : Sauerstoff in Aq = 100:21,2. O:C = 323:100.

Diess Resultat war zu auffallend, als um nicht genauer untersucht zu werden. Wider alle Erwartung war im abgeschlossenen Raume die Sauerstoffmenge, welche aufgenommen war, viel höher als bei freiem Luftzutritt; eben so war die Menge der ausgehauchten Kohlensäure viel bedeutender. Diess erklärt die Differenzen, welche sich in meinen und früheren Versuchen finden, grossentheils.

Die Thiere wurden, nachdem sie 24 Stunden im Apparate geblieben waren, darin zurückgehalten, dieser wiederum fünf Stunden lang geschlossen und dann eine Stunde lang Luft hindurch geleitet.

Die Thiere hatten jetzt 0,185 Grm. Kohlensäure ausgeathmet, = 0,053 Kohle; 0,403 Grm. Sauerstoff aufgenommen, von denen 0,132 Grm. in der Kohlensäure und 0,271 Grm. im Wasser enthalten waren. Diess zeigt ganz unzweifelhaft die Bestätigung, dass die Thiere im geschlossenen Raume die Respiration unverhältnissmässig steigern.

II. Ein zweiter Versuch wurde mit 7 Thieren gemacht, welche 8 Tage zuvor gefangen worden waren. Sie wurden am 31. Juli 3 Uhr Nachmittags in den Apparat gebracht. Sie wogen 519,665 Grm.

Um 10 Uhr wurde bis 11½ Uhr Luft hindurchgeleitet, die Thiere im Apparate gewogen und die Gewichte der einzelnen Apparate bestimmt.

Die Thiere blieben bis den andern Morgen um 6½ Uhr im Apparate abgeschlossen; bis 8 Uhr wurde Luft hindurchgeleitet.

Während der Abgeschlossenheit war das Quecksilber in *k* 60 — 70 Millimeter gestiegen. Die Apparate und die Thiere wurden wieder gewogen und von Neuem die Thiere im Apparate abgeschlossen bis 3 Uhr. Jetzt wurde bis 4 Uhr die Luft *hindurch geleitet.* Das Resultat enthält folgende Tabelle:

Aufgenommener Sauerstoff, auf 24 St. berechnet.	1,6583	1,3373	0,7611	1,3248
Ausgeathmeter C, auf 24 St. berechnet.	0,5195	0,3587	0,2777	0,3908
Verhältniss des O : C.	341 : 100	372 : 100	274 : 100	339 : 100
Sauerstoff in der C̈ zum O im Aq.	100 : 28,36	100 : 39,21	100 : 3,25	100 : 27,19
Aufgenommener Sauerstoff.	0,629	0,529	0,222	1,380
Darin enthaltener Kohlenstoff.	0,184	0,142	0,081	0,407
Ausgeathmete Kohlensäure.	0,674	0,522	0,296	1,492
Dauer des Versuches.	8½ Stunden.	9½ Stunden.	7 Stunden.	25 Stunden*).

*) Der ganze Versuch von 25 Stunden wurde zusammengezogen.

Auch hier findet man, dass im Anfange die Thiere bedeutend mehr Sauerstoff absorbiren als später, und mehr Kohlensäure ausathmen. Zuletzt nehmen sie fast nur so viel Sauerstoff auf, als nothwendig ist, um Kohlensäure zu bilden, wie bei den Thieren, wenn sie schon sehr matt geworden sind, z. B. durch tiefe und hohe Temperatur und Mangel an Nahrungsmitteln.

Lässt man die Thiere in dem abgeschlossenen Raume sterben, so findet man ein ausserordentlich grosses Volumen von Kohlensäure darin; dabei muss nothwendiger Weise eine nicht unbeträchtliche Menge von Stickstoff absorbirt worden sein. Folgender Versuch wird diess deutlich erweisen.

Fünf Thiere, kurz zuvor gefangen, wurden in den abgeschlossenen Apparat gebracht. Sie wogen 402,162. Die Nacht über waren sie gestorben und hatten ausgehaucht 1,086 Grm. Kohlensäure = 0,296 Grm. Kohle. Diese Kohlensäure würde circa 570 Cb.C. betragen; der Cylinder enthielt 920 Cb.C. Luft, von denen etwa 184 Cb.C. Sauerstoff waren. Es musste daher eine Menge Kohlensäure aus dem Blute gegen Stickstoffgas ausgetauscht worden sein, und dadurch war auch eine viel grössere Gewichtsvermehrung eingetreten, als durch die Sauerstoffaufnahme allein möglich war. Diese betrug 1,086 Grm., während das Gewicht des im Apparate enthaltenen Sauerstoffes ungefähr nur 0,244 Grm. ausmachte. Es war daher bei der Respiration ein sehr grosser Theil Stickstoff absorbirt worden, wie sich auch aus dem Quecksilberstande in *k* zeigte, der gegen 70 Mm. höher war als zu Anfang des Versuches.

Es ist daher höchst wahrscheinlich, wenn nicht gewiss, dass die Thiere bei der Respiration der oft geathmeten Luft Stickstoff absorbiren und dabei ein ungleich grösseres Volumen Kohlensäure exspiriren, als bei der Respiration mit normaler Luft.

Respiration der fastenden Thiere.

Auf die Erforschung der Respirations-Erscheinungen bei fastenden Thieren hatte ich bei der Anstellung gegenwärtiger Untersuchung meine Aufmerksamkeit hauptsächlich gerichtet. Die grosse Anzahl von Versuchen, die ich hierüber angestellt habe, führten mich zu einigen merkwürdigen Resultaten, welche ich der Uebersicht wegen in nachstehender Tabelle zusammengestellt habe.

Ueber die Anstellung der Versuche selbst habe ich nur wege Worte anzuführen.

Die Thiere wurden meist bald nach dem Einfangen dem Verche unterworfen. Nach einem Versuche, der meist 24 Stunden uerte, wurden sie in frisches Brunnenwasser gebracht und dies aller 2—3 Tage erneut. Nahrung wurde ihnen gar nicht reicht. Sie erhielten sich während der ganzen Zeit sehr unter. Einige litten nach 8—12 Wochen an Geschwüren, mentlich an den Gelenken und den Darmbeinen. Diess tritt ufig ein, wenn sie gar nicht an das Land kommen. Dabei ht Haut und Fleisch ab, die Knochen und Bänder werden entsst. Diese pflegen dann bald zu sterben. Die Thiere, welche sammen einem Versuche unterworfen wurden, waren ziemlich eich an Grösse und Gewicht.

Trotz dem, dass sie durchaus keine Nahrung erhielten, fand a, dass die Thiere zuweilen an dem einen Tage mehr wogen s am Tage vorher, und zwar zuweilen sehr bedeutend mehr; musste diess von dem aufgenommenen Wasser herrühren.

Nach einigen Wochen entleerten die Thiere keine bemerkren Excremente. Im Cylinder *m*, wie in dem Wasser, fanden ch nur häutige Fäden, die aus Epithelium zu bestehen hienen.

Auffallend war es, wie sehr die Thiere ihre Farbe wechseln, namentlich, während sie sich im Cylinder des Respirans-Apparates befanden. Die hellgrüne Farbe ging bei einigen die braune und ganz dunkelgelbe über. Etwas Aehnliches t Bergemann bei seinem Frosch bemerkt, den er in Stickgas hmen liess. Van Maak *) zieht aus diesem Phänomen den chluss, dass die Haut einen sehr grossen Antheil an der Respiption habe. Auf diesen Gegenstand werde ich später zurückommen.

---

*) *Dissertatio de ratione quae color. sang. etc. Kiel* 1834. *p.* 32.

Fortlaufende Nummer.	Dauer des Versuches.	1 Fr. verbrennt Kohlenstoff in 24 Stunden.	100 Gr. Frösche verbrennen Kohlenstoff in 24 St.	1 Fr. absorbirt Sauerstoff in 24 Stunden.	100 Gr. Frösche absorbiren Sauerstoff in 24 Stunden.	Verhältniss des Sauerstoffes zu dem verbrannten Kohlenstoffe.	Verhältniss des Sauerstoffes in der Kohlensäure zu dem in dem Wasser.	Verhältniss des Sauerstoffes in dem Wasser zu dem in der Kohlensäure.
						I. Reihe.	5 *Frösche,*	
1	42	0,0320	0,0501	0,1128	0,1735	346 : 100	100 : 30,00	100 : 332
2	62	0,0284	0,0470	0,0998	0,1655	352 : 100	100 : 31,91	100 : 313
				II. Reihe.	*Im ersten*	*Versuche*	4 *Th.,*	
3	52	0,06773	0,0915	0,2259	0,3054	333 : 100	100 : 25,19	100 : 397
4	48	0,0496	0,0838	0,1733	0,2927	349 : 100	100 : 30,99	100 : 322
			III. Reihe.	5 *Frösche,*	*am* 9. *Juni*			*gefangen.*
5	44	0,1003	0,1260	0,3139	0,3980	315 : 100	100 : 18,06	100 : 553
6	42	0,0501	0,0625	0,1602	0,2003	320 : 100	100 : 20,17	100 : 496
7	48	0,0463	0,0558	0,1490	0,1876	322 : 100	100 : 20,84	100 : 479
8	24	0,0368	0,0485	0,1322	0,1744	359 : 100	100 : 35,17	100 : 282
9	21	0,0304	0,0406	0,1051	0,1406	346 : 100	100 : 29,9	100 : 334
10	30	0,0373	0,0519	0,1588	0,2213	426 : 100	100 : 59,99	100 : 167
11	24	0,0380	0,0529	0,1322	0,1843	348 : 100	100 : 30,29	100 : 330
12	25	0,0237	0,0339	0,0645	0,0922	270 : 100	100 : 1,50	100 : 6625
13	24	0,0242	0,0350	0,0645	0,0956	270 : 100	100 : 1,55	100 : 6450

*) Kohlensäure durch die ganze Tabelle.
**) Wasser durch die ganze Tabelle.

Im Wasser enthaltener Sauerstoff.	In der Kohlensäure enthaltener Sauerstoff.	Aufgenommener Sauerstoff.	Darin enthaltener Kohlenstoff.	Ausgeathmete Kohlensäure und abgedunstetes Wasser.	Gewicht der Thiere nach dem Versuche.	Gewicht der Thiere vor dem Versuche.	Zeit des Versuches.
gefangen am 9. Juni.							
0,228	0,759	0,987	0,285	1,044 K. *) 0,964 W. **)	324,390	325,411	20. Juni.
0,312	0,978	1,290	0,367	1,345 K. 0,753 W.	311,137	311,945	23. Juni.
im zweiten 5 Th. Gefangen am 9. Juni.							
0,394	1,564	1,958	0,587	2,151 K. 1,312 W.	283,382	284,887	11. Juni.
0,410	1,323	1,733	0,496	1,819 K. 0,787 W.	295,574	296,447	15. Juni.
Nach dem 6. Versuche starb ein Thier.							
0,443	2,453	2,896	0,920	3,373 K. 1,876 W.	393,872	396,225	24. Juni.
0,235	1,167	1,402	0,438	1,605 K. 1,415 W.	399,205	400,820	29. Juni.
0,257	1,233	1,490	0,463	1,696 K. 1,423 W.	395,486	397,115	2. Juli.
0,172	0,489	0,661	0,184	0,673 K. 0,764 W.	378,895	379,659	8. Juli.
0,106	0,354	0,460	0,133	0,487 K. 0,713 W.	374,237	374,977	10. Juli.
0,372	0,621	0,993	0,233	0,854 K. 0,892 W.	358,567	359,320	15. Juli.
0,123	0,406	0,529	0,152	0,558 K. 0,700 W.	286,766	287,495	25. Juli.
0,004	0,265	0,269	0,099	0,364 K. 0,680 W.	279,440	280,175	4. Aug.
0,004	0,258	0,262	0,097	0,355 K. 0,582 W.	273,070	273,745	11. Aug.

Fortlaufende Nummer.	Dauer des Versuches.	1 Fr. verbrennt Kohlenstoff in 24 Stunden.	100 Gr. Frösche verbrennen Kohlenstoff in 24 St.	1 Fr. absorbirt Sauerstoff in 24 Stunden.	100 Gr. Frösche absorbiren Sauerstoff in 24 Stunden.	Verhältniss des Sauerstoffes zu dem verbrannten Kohlenstoffe.	Verhältniss des Sauerstoffes in der Kohlensäure zu dem in dem Wasser.	Verhältniss des Sauerstoffes in dem Wasser zu dem in der Kohlensäure.
		IV. Reihe.	7 *Frösche*,	*am* 9. *Juni gefan-*				
14	24	0,0623	0,0802	0,2001	0,2580	321 : 100	100 : 20,04	100 : 488
15	24	0,0406	0,0554	0,1376	0,1881	339 : 100	100 : 26,87	100 : 372
16	16	0,0230	0,0470	0,0963	0,1313	418 : 100	100 : 57,49	100 : 174
17	24	0,0391	0,0546	0,1491	0,2081	380 : 100	100 : 43,20	100 : 232
18	24	0,0346	0,0496	0,1141	0,1634	329 : 100	100 : 23,64	100 : 423
19	25	0,0358	0,0552	0,1105	0,1705	308 : 100	100 : 15,94	100 : 627
						V. Reihe.	4 *Frösche*,	
20	24	0,0687	0,0589	0,2322	0,1989	337 : 100	100 : 26,91	100 : 371
21	24	0,0620	0,0576	0,2502	0,2317	404 : 100	100 : 51,43	100 : 194
22	24	0,0505	0,0442	0,1796	0,1630	369 : 100	100 : 38,14	100 : 262
23	24	0,0677	0,0614	0,2405	0,2181	355 : 100	100 : 32,87	100 : 304
24	24	0,0485	0,0455	0,1727	0,1639	356 : 100	100 : 34,69	100 : 288
25	24	0,0450	0,0448	0,1490	0,1468	327 : 100	100 : 23,14	100 : 432
						VI. Reihe.	9 *Frösche*,	
26	24	0,0273	0,0905	0,1031	0,3411	377 : 100	100 : 41,46	100 : 241
27	24	0,0196	0,0758	0,0530	0,2060	271 : 100	100 : 2,13	100 : 4680
28	24	0,0132	0,0584	0,0403	0,1797	307 : 100	100 : 14,85	100 : 672

In der Kohlensäure enthaltener Sauerstoff.	Aufgenommener Sauerstoff.	Darin enthaltener Kohlenstoff.	Ausgeathmete Kohlensäure und abgedunstetes Wasser.	Gewicht der Thiere nach dem Versuche.	Gewicht der Thiere vor dem Versuche.	Zeit des Versuches.
ach Versuch 2 *starb ein Thier.*						
1,163	1,401	0,436	1,599 K. 0,690 W.	542,854	543,742	4. Juli.
0,759	0,963	0,284	1,043 K. 0,621 W.	511,488	512,189	9. Juli.
0,367	0,578	0,138	0,505 K. 0,771 W.	439,552	440,250	13. Juli.
0,625	0,895	0,235	0,860 K. 0,868 W.	428,855	429,688	18. Juli.
0,554	0,685	0,208	0,762 K. 0,758 W.	417,855	418,690	22. Juli.
0,596	0,691	0,224	0,802 K. 0,641 W.	388,608	389,378	9. Aug.
am 11. *Juli.*						
0,732	0,929	0,275	1,007 K. 0,672 W.	466,015	466,765	12. Juli.
0,661	1,001	0,248	0,909 K. 0,802 W.	430,878	431,588	19. Juli.
0,540	0,746	0,202	0,742 K. 0,860 W.	437,739	438,595	21. Juli.
0,724	0,962	0,271	0,995 K. 0,777 W.	439,950	440,760	24. Juli.
0,516	0,695	0,194	0,710 K. 0,560 W.	423,660	424,235	30. Juli.
0,484	0,596	0,184	0,666 K. 0,417 W.	405,610	406,097	12. Aug.
n am 16. *Juni.*						
0,656	0,928	0,246	0,902 K. 0,832 W.	271,3	272,106	6. Juli.
0,468	0,478	0,176	0,644 K. 0,729 W.	230,772	231,667	17. Juli.
0,316	0,363	0,118	0,434 K. 0,587 W.	201,342	202,000	8. Aug.

Beim Ueberblick vorstehender Tabelle ergiebt sich im Allgemeinen, dass die Thiere bei fortschreitendem Fasten immer weniger Sauerstoff aufnehmen und weniger Kohlenstoff aushauchen. Die fünfte Reihe zeigt in dieser Beziehung eine Abweichung in Versuch 1, 2, 3, wie denn die Erscheinung erst deutlich dann hervortritt, wenn die Thiere längere Zeit gefastet haben; dann aber zeigt sie sich sehr entschieden.

Beim Versuch 6 der dritten Reihe (No. 10) waren die Thiere eine Zeit lang abgeschlossen gewesen, daher die Abweichung. Versuch 7 war nur mit 4 Thieren angestellt. Die Respiration hob sich scheinbar; es fehlte jedoch das inzwischen gestorbene Thier, welches natürlich schon früher krank eine geringere Intensität in der Respiration zeigen musste.

Sehr bemerkenswerth ist, dass das Verhältniss des absorbirten Sauerstoffes zu dem ausgeathmeten Kohlenstoffe anfangs fortwährend steigt, bis dasselbe ungefähr 410—430 : 100 geworden. Hierbei muss die grösste Menge von Wasserstoff oxydirt worden sein; sodann sinkt das Verhältniss, bis es fast auf die blosse Oxydation des Kohlenstoffes kommt, indem auf 100 Theile Kohle 270 Theile Sauerstoff aufgenommen werden, während 267 die Bildung von Kohlensäure erfordert haben würde. Ist dieses niedrige Verhältniss erreicht, so bleibt es ziemlich constant.

Ob und wie weit diese Erscheinungen sich bei anderen Amphibien und den warmblütigen Thieren wiederholen, werden die späteren Untersuchungen zeigen.

XXII.
Vergleichende Analyse der von einer Turteltaube genossenen Nahrung und der ausgeschiedenen Excremente, zur Feststellung der Frage: ob bei der Respiration der Körnerfresser Stickstoff ausgehaucht werde?

Von

Boussingault.

(*Compt. rend. T. XIX. p.* 73.)

Die nachfolgenden Untersuchungen sind angestellt, um zu entscheiden, ob während der Respiration Stickstoff aus dem Organismus ausgeschieden wird, oder mit anderen Worten, es sollte untersucht werden, ob ein erwachsener Vogel, auf regelmässige Weise ernährt und bei unverändertem Gewicht, in seinen Ausscheidungen die ganze Menge von Stickstoff absondert, welche in seiner Nahrung enthalten ist.

Die Aushauchung des Stickstoffes ist ziemlich allgemein in Folge der Versuche von Dulong und Despretz angenommen worden. Vor einigen Jahren wurde ich zu einem ähnlichen Schlusse geführt durch die Elementaranalyse der genossenen Nahrung und der Secretionsproducte eines Pferdes und einer Kuh; jedoch da in den Grundsätzen der Düngungstheorie es von der äussersten Wichtigkeit ist, zu wissen, ob wirklich ein Theil des Stickstoffes im Futter für die Entwickelung des Thieres und für den Dünger verloren ist, so habe ich geglaubt, diese Fragen von Neuem aufnehmen zu müssen, und zwar nicht mit grossen Herbivoren, sondern mit einem Vogel, der durch sein geringes Volumen und durch die Natur seiner Ausleerungen auf einen grossen Grad von Genauigkeit hoffen liess. Die Turteltaube, welche dem Versuche unterworfen wurde, war seit langer Zeit gleichmässig durch Hirse genährt worden; sie befand sich in einem Käfig, dessen Boden, mit einer Glasplatte bedeckt, die Excremente leicht aufsammeln liess. Der Hirse, welcher als Futter angewandt wurde, befand sich in einem ziemlich tiefen Porcellangefäss, welches conisch geformt, mit dem engen Theile nach oben die Oeffnung des Futtergefässes bildet; so konnte die Taube kein einziges Körnchen in den Käfig fallen lassen.

Vom Anfang des Versuches an wurde der zum Futter bestimmte Hirse in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, damit während der ganzen Dauer desselben die darin enthaltene Feuchtigkeit dieselbe bliebe. Jeden Tag wurde zu derselben Stunde eine bestimmte Menge von Körnern abgewogen, welche in das Futtergefäss gelegt wurden, nachdem die Quantität, welche vom vorigen Tage darin zurückgeblieben war, gewogen und entfernt worden war. So kannte man mit Genauigkeit den Hirse, welcher in 24 Stunden verzehrt wurde; da die Taube nach Belieben davon geniessen konnte, so nährte sie sich auf ziemlich regelmässige Weise.

Die Excremente wurden täglich beim Futterreichen gesammelt; sie zeigten immer dasselbe Ansehen und dieselbe sphäroïdische Form; ihre Consistenz erlaubte es, sie leicht zu sammeln. Zu Ende eines jeden Versuches wurden die Substanzen, welche sich auf der Glasplatte befanden, gesammelt. Die in 24 Stunden ausgeschiedenen Excremente wurden feucht gewogen und gleich darauf bei einer Temperatur von 40—50° getrocknet. Diese niedrige Temperatur beim Trocknen wurde angewandt in der vielleicht übertriebenen Besorgniss, einige stickstoffhaltige Substanzen zu verflüchtigen. Das Zimmer, in welchem die Taube sich aufhielt, hatte eine Temperatur von ungefähr 10—11°, so dass die Excremente, bevor sie in den Trockenapparat kamen, noch nicht in Gährung übergehen konnten, also auch keine ammoniakalischen Dämpfe sich entwickelten.

Die Versuche umfassen zwei Reihen; die erste dauerte fünf, die zweite sieben Tage.

Erste Reihe. → Fünf Beobachtungstage.

Zeit.	In 24 Stunden.		Gewicht der Turteltaube.
	Genossener Hirse.	Gesammelte feuchte Excremente.	
	Grm.	Grm.	Grm.
Erster Tag.	15,45	7,19	187,90
Zweiter Tag.	15,53	7,11	—
Dritter Tag.	16,94	8,04	—
Vierter Tag.	14,55	7,54	—
Fünfter Tag.	14,17	7,42	186,27
In fünf Tagen.	76,64	37,30	

Analyse des in beiden Versuchen genossenen Hirse.

Trocknung. 1,871 Grm. verloren bei 130—135° im luftleeren Raume 0,263 Grm. Wasser = 14 Proc.

Die 76,64 Grm. Hirse, welche verzehrt waren, enthielten also eigentlich nur 65,91 Grm. trockenen Hirse.

Asche. 2,880 Grm. gewöhnlich-trockener Hirse = 2,477 trockener Hirse gaben 0,064 Grm. ganz weisse Asche, also 2,22 Proc. Asche, oder in dem trockenen Hirse 2,58 Proc. Asche.

Stickstoff.

1. 0,775 Grm. = 0,6665 Grm. trockener Hirse gaben 17,8 Cb.C. N bei 11° C. und 769,3 Mm. B. = 0,02134 Grm. = 3,20 Proc. in dem trockenen Hirse.

2. 0,7775 Grm. = 0,6704 Grm. trockener Hirse gaben 19,1 Cb.C. N bei 13,5° und 764,2 Mm. B. = 0,02282 Grm. = 3,40. Mittel in dem trockenen Hirse = 3,30 Proc. N.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

1. 0,567 Grm. = 0,4876 Grm. trockener Hirse hatten 0,0794 Grm. Wasser enthalten; es waren erhalten:

0,822 C̈ und 0,357 Aq (im Ganzen),
45,97 C 6,29 H.

2. 0,636 Grm. = 0,547 trockener Hirse, mit 0,089 Wasser:

0,930 C̈ und 0,399 Aq,
46,17 C 6,30 H.

Die Zusammensetzung des trockenen Hirse folgt hieraus zu:

Kohlenstoff	46,07
Wasserstoff	6,29
Stickstoff	3,30
Sauerstoff	41,76
Salze	2,58
	100,00.

Analyse der Excremente.

Erste Trocknung. Die 37,30 Grm. feuchte Excremente wogen beim Herausnehmen aus dem Trockengefäss 16,220 Grm. Die getrocknete Substanz wurde gepulvert und in eine verschlossene Flasche gebracht. Sie wurde so analysirt.

Zweite Trocknung. 2,257 Grm. der vorigen Masse wurden bei 130—135° im luftleeren Raume getrocknet. Dabei wurden 0,164 Grm. Wasser abgegeben = 7,27 Proc. Die 37,30 Grm. feuchte Excremente sind also gleich 15,04 Grm. völlig trockene Excremente.

Asche. 1,440 Grm. der vorläufig getrockneten Excremente = 1,3365 Grm. trockener Substanz hinterliessen 0,158 Grm. sehr weisse Asche. Diess giebt für 100 Th. trockene Excremente 11,80 Proc. Asche.

Stickstoff.

0,4775 Grm. der vorläufig getrockneten Excremente = 0,4428 Grm. trockener Substanz gaben: 34 Cb.C. N bei 13° und 769,2 Mm. B. = 0,04092 Grm. = 8,57 Proc. der angewandten Materie und 9,24 Proc. der trockenen Substanz.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

1.	0,605 Grm. Substanz gaben	0,812 C̈	0,292 Aq
2.	0,600 — — —	0,812 -	0,310 -
	1,205	1,624 C̈	0,602 Aq
	0,088 Feuchtigkeit		0,088 -
	1,117 trockene Substanz		0,514 -

Daraus folgt:

Kohlenstoff	39,65
Wasserstoff	5,11
Stickstoff	9,24
Sauerstoff	34,20
Salze	11,80
	100,00.

Zweite Reihe. — Sieben Beobachtungstage.

Zeit.	In 24 Stunden.		Gewicht der Turteltaube.
	Genossener Hirse.	Gesammelte feuchte Excremente.	
	Grm.	Grm.	Grm.
Erster Tag.	17,74	8,26	186,97
Zweiter Tag.	15,31	9,05	186,17
Dritter Tag.	17,02	10,37	—
Vierter Tag.	16,82	8,14	—
Fünfter Tag.	17,54	9,07	187,27
Sechster Tag.	15,78	8,05	—
Siebenter Tag.	17,41	9,45	185,47
In sieben Tagen.	117,62	62,99	

Analyse der Excremente.

Erste Trocknung. Die 62,99 Grm. feuchte Excremente verloren bei 50° so viel Wasser, dass 26,176 Grm. übrig blieben.

Zweite Trocknung. 2,738 Grm. davon, dem luftleeren Raume bei 130—135° ausgesetzt, gaben 0,221 Grm. Wasser, oder 8,10 Proc. Die 62,99 Grm. Excremente enthielten also 24,056 Grm. trockene Substanz.

Asche. 2,883 Grm. = 2,6495 Grm. trockene Substanz gaben 0,284 Grm. Asche = 10,72 Proc. für die trockene Substanz.

Stickstoff. 0,4755 Grm. = 0,437 Grm. trockene Substanz gaben 33 Cb.C. Stickstoff bei 13,2° und 766,7 Mm.B. = 0,03984 N = 9,12 Proc. auf trockene Substanz.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

	0,610 Grm. gaben 0,835 C̈ u.	0,302 Aq
darin enthaltenes Wasser	0,0495	0,0495 -
trockene Substanz	0,5605	0,2525 Aq.

Zusammensetzung der trockenen Excremente:

Kohlenstoff	40,63
Wasserstoff	5,00
Stickstoff	9,12
Sauerstoff	34,53
Salze	10,72
	100,00.

Die Uebersicht beider Versuche findet sich in folgender Tabelle:

Von einer Turteltaube in fünf Tagen genossene Nahrungsmittel und abgesonderte Excremente.

Erster Versuch.

	Gewicht im Normal-Zustande.	Gewicht im trockenen Zustande.	Enthaltenes Wasser.	Elemente der Nahrungsmittel und der Excremente.					Gewicht der Turteltaube vor und nach dem Versuche.
				Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Salzige Stoffe.	
	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.
Genossener Hirse.	76,64	65,91	10,73	30,37	4,15	27,52	2,17	1,70	Im Anfang 187,90
Abgesonderte Excremente.	37,30	15,04	22,26	5,96	0,77	5,15	1,39	1,77	Am Ende 186,27
				24,41	3,38	22,37	0,78	—	—

Von einer Turteltaube in sieben Tagen genossene Nahrungsmittel und abgesonderte Excremente.

Zweiter Versuch.

	Gewicht im Normal-Zustande.	Gewicht im trockenen Zustande.	Enthaltenes Wasser.	Elemente der Nahrungsmittel und der Excremente.					Gewicht der Turteltaube vor und nach dem Versuche.
				Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Salzige Stoffe.	
	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.
Genossener Hirse.	117,62	101,15	16,47	46,60	6,36	42,24	3,34	2,61	Im Anfang 186,70
Abgesonderte Excremente.	62,99	24,056	38,934	9,77	1,20	3,31	2,20	2,58	Am Ende 185,47
In sieben Tagen ausgesonderte Stoffe				36,83	5,16	33,93	1,14	—	—
In zwölf Tagen ausgesonderte Stoffe				61,24	8,54	56,30	1,92	—	—
In 24 Stunden ausgesonderte Stoffe				K. 5,10	W. 0,71	S. 4,69	St. 0,16	—	—
In einer Stunde verbrannte Kohle				0,212	—	—	—	—	—

Nimmt man das Mittel aus den Versuchen, so findet man, dass eine Turteltaube von ungefähr 187 Grammen Gewicht durch die Respiration in 24 Stunden 5,10 Grm. Kohle verbrennt; sie haucht also in diesem Zeitraume 18,70 Grm. Kohlensäure und 0,16 Grm. Stickstoff aus, oder dem Maasse nach 9,441 Litr. Kohlensäure und 0,126 Litr. Stickstoff; es folgt hieraus, dass der Stickstoff, welcher durch Exhalation aus dem Organismus ausgeschieden wird, ungefähr $\frac{1}{100}$ der Kohlensäure dem Volumen nach ist, die gebildet wird, ein Resultat, welches in Hinsicht der Stickstoff-Aushauchung überhaupt analog dem von Dulong und Despretz erhaltenen ist, jedoch weicht es wesentlich in Beziehung auf die relative Quantität des ausgehauchten Stickstoffes gegen die Kohlensäure von der Angabe dieser Physiker ab, die eine viel grössere Menge fanden als ich.

So gering nun auch diese Stickstoffmenge ist, so macht sie doch den dritten Theil von der aus, welche in dem genossenen Futter enthalten ist, so dass dieser Granivor unter den Umständen, in welchen er sich befand, durch seine Ausleerungen um zwei Drittel des Stickstoffes ausschied, welcher in dem genossenen Hirse enthalten war.

Man kann daher, unabhängig von den Veränderungen, welche die Nahrungsmittel, oder vielmehr das daraus gebildete Blut, während der respiratorischen Verbrennung erleiden, abnehmen, dass ein Theil der stickstoffhaltigen Verbindungen des Organismus eine vollständige Verbrennung erleidet, so dass sich Kohlensäure, Wasser und Stickstoff bildet; oder man kann annehmen, dass unter gewissen Umständen der Stickstoff aus den quaternären Verbindungen ausscheiden kann und hierdurch sich ternäre Verbindungen bilden können.

Bei der Betrachtung der vorstehenden Tabellen sieht man, dass der ausgeschiedene Wasserstoff und Sauerstoff nicht zu einander in dem Verhältnisse stehen, um Wasser zu bilden.

Der in einem Tage verschwundene Sauerstoff, der 4,69 Grm. beträgt, erfordert 0,586 Grm. Wasserstoff *); der überschüssige Wasserstoff, welcher also wie der Kohlenstoff auf Kosten der

*) Im Original steht 0,636 Grm. H, wonach auch die fernere Berechnung angestellt ist; jedoch hat sich hier nothwendiger Weise ein Rechnungsfehler eingeschlichen. D. Red.

Luft verbrannt sein muss, würde 0,124 Grm. betragen (0,07 Grm. steht im Original).

Betrachtet man die Respiration als ein Verbrennungsphänomen, so geben die vorherstehenden Thatsachen an, dass eine Turteltaube von 187 Grm. Gewicht bei freier Respiration in einer Temperatur von 8—10° C., wo sie in 24 Stunden 5,1 Grm. Kohlenstoff und 0,124 Grm. Wasserstoff verbrennt, so viel Wärme entwickelt, um ihre Masse auf einer Temperatur von ungefähr 41—42° C. zu erhalten, indem sie dabei die ganze Menge von Wasser verdampft, welche durch die Lungen- und Haut-Transspiration entweicht und die sich, wie man sehen wird, auf mehr als 3 Grammen beläuft.

Bei einem früheren Versuche fand ich, dass eine Turteltaube, mit Hirse gefüttert, in 2 Tagen trank 12,80 Gr. destillirtes Wasser.

In einem andern Versuche	12,70 -
In vier Tagen	25,50 Gr.
In einem Tage	6,378 Gr.

Hieraus kann man annähernd die Menge von Wasser berechnen, welches das Thier durch die Transspiration abgiebt:

In 12 Tagen hat die Turteltaube mit den 194,26 Gr. Hirse Wasser aufgenommen	27,30 Gr.
Direct getrunkenes Wasser	76,50 -
Wasser im Ganzen eingeführt	103,80 Gr.
Wasser in den 100,29 Gr. feuchten Excrementen enthalten	71,19 Gr.
Wasser, welches durch Respiration und Transspiration fortgegangen ist	32,61 Gr.
Täglich also	2,72 -
Wasser, welches täglich durch den Ueberschuss von 0,124 Gr. Wasserstoff gebildet wird	1,12 -
Wasser, welches in 24 Stunden ausgehaucht wird	3,84 Gr.

XXIII.
Ueber die Zersetzung des Jodäthers durch die Wärme.

Von

E. Kopp.

(*Compt. rend. T. XVIII. p.* 871.)

Gay-Lussac bemerkte schon, dass der Jodäther beim Hindurchleiten durch eine dunkelroth glühende Röhre eine feste Masse bildet, schwerer als Wasser und unangreifbar durch Alkalien. Da alle Verbindungen, die vom Alkohol abgeleitet werden können, eine mehr oder minder grosse Bedeutung in der Wissenschaft haben und die Natur der erwähnten Verbindung noch nicht näher bestimmt war, so glaubte ich, könnte es von Interesse sein, unsere Kenntnisse in dieser Beziehung zu vervollständigen.

Was die Bereitung des Jodäthers betrifft ($C_4 H_{10} J_2$), so besteht das Verfahren, welches die grösste Menge desselben liefert, darin, dass man Jod in Alkohol von 85 Proc. auflöst und so viel Phosphor hinzufügt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, von Neuem Jod hinzufügt, sodann wieder Phosphor, während man Sorge trägt, dass die Masse sich nicht erhitze. Man fährt so lange damit fort, bis sich etwas Phosphorwasserstoff, $P_2 H_6$, der sich nicht von selbst entzündet, entwickelt.

Wenn man das Gemenge destillirt, so erhält man fast die ganze Menge des Aethers, der nach der Theorie erhalten werden sollte. Der Rückstand wird durch eine sehr saure Flüssigkeit gebildet, welche Phosphorsäure, Aetherphosphorsäure und ein wenig Jodwasserstoffsäure enthält, und durch einen rothen pulverförmigen festen Körper.

Dieser Körper ist, gut ausgewaschen, geschmacklos, geruchlos und zieht nur sehr langsam Sauerstoff aus der Luft an; er ist nichts als Phosphor in seiner rothen Modification. Im Wasserbade kann man ihn trocknen, ohne dass er sich merklich oxydirt, es ist jedoch schwer, die letzten Spuren der Feuchtigkeit daraus zu entfernen. Der Destillation unterworfen, schwärzt er sich anfangs und verwandelt sich sodann in gewöhnlichen Phosphor, der sich condensirt; zugleich entwickelt sich ein wenig Phosphorwasserstoff; ein geringer Rückstand von geschmolzener farbloser

Phosphorsäure bleibt zurück, deren Menge wechselnd ist und in keinem Falle 7 Proc. überstieg.

Leitet man den Dampf des Jodäthers durch eine enge, dunkelrothglühende Glasröhre, so zerlegt er sich grösstentheils. Entzündliche, mit glänzender Flamme brennende Gase entwickeln sich, und in einem abgekühlten Recipienten condensirt sich eine feste, krystallinische, rothbraune Substanz. Die Gase, durch Chlor analysirt, lieferten Kohlenwasserstoff CH_2 und Wasserstoffgas im Verhältniss von 2 Vol.: 1 Vol.

Um die feste Masse zu reinigen, behandelt man sie mit einer siedenden Kalilösung; der Ueberschuss von Jod wird aufgenommen und die neue Substanz sammelt sich auf dem Boden des Gefässes als eine gelbliche ölige Flüssigkeit, die beim Erkalten gesteht. Die darüberstehende Flüssigkeit wird abgegossen und die feste Masse in kochendem Alkohol gelöst; beim Erkalten erhält man sehr schöne Krystalle in Form langer, biegsamer, etwas gelblicher, sehr glänzender Nadeln. Stark ausgepresst zwischen Filtrirpapier und der Luft einige Zeit ausgesetzt, werden die Krystalle völlig weiss und stellen die Substanz im Zustande der Reinheit dar.

Ihre Dichtigkeit ist = 2,07; es ist jedoch schwer, sie zu bestimmen, da die geschmolzene und erstarrte Masse immer Höhlungen enthält. Bis zu 70° C. erhitzt, schmilzt die Substanz zu einer gelblichen Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrt. Schon bei 84° fängt sie an sich zu zersetzen und nimmt eine gelblich-rothe Farbe an, die mehr und mehr dunkel wird, von ausgeschiedenem Jod. Stärker erhitzt, geräth die Masse in's Kochen und verflüchtigt sich, indem sie sich theilweise zersetzt; reichliche Joddämpfe erscheinen und es entwickeln sich brennbare Gase; das braune Sublimat liefert, mit Kali und Alkohol behandelt, die ursprünglichen Krystalle.

Die Verbindung ist in heissem Alkohol und Aether ungemein löslich, sehr wenig in der Kälte, wodurch man also sehr schöne Krystalle erhalten kann. Unlöslich in Wasser, wird sie auch durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht verändert.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt auf der Stelle salpetrige Säure und scheidet freies Jod aus.

Concentrirte Schwefelsäure greift die Verbindung nur bei höherer Temperatur an.

Um das Jod zu bestimmen, wurde die geschmolzene Verbindung auf den Boden einer langen, sehr engen Glasröhre gebracht, welche mit Eisendrehspänen angefüllt wurde, über die man die Dämpfe der Verbindung fortleitete, während man dieselbe glühend erhielt.

Es bildet sich Eisenjodür, das man durch kaustisches Natron zerlegte. Die von dem Eisenoxydul abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Salpetersäure neutralisirt und durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen.

0,850 Grm. Substanz gaben 1,416 Grm. $J_2 Ag$ = 0,76277 Jod,
0,680 - — — 1,130 - — = 0,60871 Jod.
1,000, mit Kupferoxyd verbrannt, gab 0,306 Grm. $\dot{C}$ und 0,140 $\dot{H}$.

	Berechnung.		Versuch.	
Jod =	789,145	90,02	89,70	89,64
C =	75,000	8,43	8,40	
H =	12,500	1,55	1,57	
	876,645	100,00	99,67.	

Die Substanz ist also Jodelayl ($C_2 H_4 J_2$) oder jodwasserstoffsaures Jodacetyl ($C_4 H_6 J_2 + H_2 J_2$), welches von Regnault schon so vollständig untersucht ist; Eigenschaften und Zusammensetzung weisen die Identität nach.

Die Versuche, die ich angestellt habe, um *Elayl-Cyanür* ($C_2 H_4 Cy_2$) zu erhalten, haben ein negatives Resultat geliefert.

Erhitzt man ein Gemenge von Elayljodür mit Quecksilbercyanid, so erhält man Quecksilberjodid, Jodcyan und brennbare Gase. Löst man beide Substanzen in Alkohol auf, so erhält man ein in schönen weissen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, das schmelzbar ist und eine Temperatur von 80° ertragen kann, ohne zersetzt zu werden. Die Zersetzungsproducte scheinen zu beweisen, dass es aus $C_4 H_8 J_4 + Hg Cy_2$ besteht, denn bei höherer Temperatur zerlegt es sich in Jodquecksilber, Jodcyan, ölbildendes Gas und ein wenig Kohle.

Wird die Verbindung $C_4 H_8 J_4$ mit einer concentrirten Kalilösung erhitzt, so destillirt der grössere Theil unverändert über; ein Theil zerlegt sich in Jod, welches auf das Kali reagirt, und in CH_2, welches sich entwickelt.

Wendet man eine alkoholische Kalilösung an, so zerlegt sich ein Theil von C $H_8 J_4$ wie vorher in Jod und in ölbildendes Gas;

der grössere Theil wandelt sich in Jodacetyl ($C_4 H_6 J_2$) und in Jodwasserstoffsäure um, welche sich mit dem Kali verbindet.

Das Jodacetyl erhält man sehr leicht, wenn man die in dem sehr kalt gehaltenen Recipienten condensirte alkoholische Lösung durch Wasser fällt. Die Verbindung $C_4 H_6 J_2$ ist eine farblose Flüssigkeit von stark zwiebelartigem Geruch, unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. Sie kocht bei 56°. Spec. Gew. 1,98. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure greifen sie in der Kälte nicht an. Rauchende Salpetersäure zerlegt sie unter Entwickelung von Jod und rothen Dämpfen.

0,850 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,474 Grm. $\dot{\dot{C}}$ und 0,153 Grm. Wasser =

C_4 =	300,00	15,66	15,20
H_6 =	37,50	1,95	2,00
J_2 =	1578,29	82,39	
	1915,79	100,00.	

Es ist sehr leicht, sich von der Verschiedenheit in den Reactionen Rechenschaft zu geben, die bei der Zersetzung des Chlor- und Bromäthers gegen die des Jodäthers stattfindet.

Durch die kräftige Verwandtschaft des Chlors und Broms zu dem Wasserstoffe werden diese beiden Aetherarten so zerlegt, wie es Thénard beobachtet hat, nämlich unter Entwickelung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure und Kohlenwasserstoff, die sich zugleich entwickeln, ohne auf einander einzuwirken. Da das Jod weniger Verwandtschaft zu dem Wasserstoff besitzt, so wird die Verbindung $C_4 H_{10} J_2$ in freies Jod und in ein Gemenge von 4 Vol. CH_2 und 1 Vol. Wasserstoff zerlegt. Hierbei kann sich das Jod mit der Hälfte des Kohlenwasserstoffes vereinigen, $C_2 H_4 + J_2$ bilden, während der Rest des Gases sich entwickelt.

XXIV.
Ueber den Jodäther (Jodäthyl).

Von

R. F. Marchand.

Gay-Lussac hat sich in seiner berühmten Untersuchung über das Jod und seine Verbindungen unter andern mit der Einwirkung des Jodphosphors auf den Alkohol beschäftigt und die Bildung des Jodäthers beobachtet. Zugleich fand er, dass sich hierbei eine Oxydationsstufe des Phosphors bilde, welche er für phosphorige Säure hielt.

Die merkwürdige Verbindung, welche entsteht, wenn man den Dampf des Jodäthers durch eine schwach glühende Röhre leitet, hat Gay-Lussac aufgefunden, aber nicht weiter untersucht; Kopp hat gezeigt, dass sie aus Jodelayl oder jodwasserstoffsaurem Jodacetyl besteht; eben so hat Kopp beobachtet, dass die Säure nicht aus phosphoriger Säure besteht, sondern hauptsächlich aus Aetherphosphorsäure. — Bei der Darstellung und Untersuchung des Jodäthers habe ich einige Beobachtungen gemacht, die unsere gegenwärtigen Kenntnisse über diese Verbindung in einigen Puncten erweitern.

Das beste Verfahren, den Jodäther darzustellen, wenn man die Verbindung nicht in sehr grosser Menge und nicht sehr schnell haben will, ist folgendes. Eine ein Pfund Wasser haltende Flasche wird mit einem Kork *luftdicht* verschlossen, in dem man einen Platindraht befestigt hat, der an dem einen Ende spiralförmig gewunden ist. In diese Spirale wird ein Stück Phosphor gebracht, so dass es vertical in die Flasche hängt. Die Flasche wird mit 2—300 Gr. absolutem Alkohol angefüllt, in denen man 50 Gr. Jod gelöst hat. Man schüttet noch besser das Jod auf den Boden der Flasche, giesst den Alkohol darauf, schüttelt die Flasche etwas und setzt den mit dem Phosphor ausgerüsteten Kork darauf. Die dunkelbraune Flüssigkeit verliert nach und nach, zuerst in der Nähe des Phosphorstücks, ihre Farbe und wird endlich ganz wasserhell. War etwas Jod ungelöst geblieben, so schwenkt man die Flasche sanft umher, dass wieder eine neue Quantität Jod sich löse, wodurch die Flüssigkeit sich wieder braun *färbt;* diese wird wieder farblos, u. s. f.

Man hat die Vorsicht anzuwenden, dass der Phosphor niemals mit dem Jod in Berührung komme; es entsteht sonst eine starke Wärmeentwickelung, der Alkohol fängt an zu sieden und es bildet sich eine rothbraune Masse, welche aus Phosphor und einer Verbindungsstufe von Jodphosphor besteht.

Ist alles Jod verschwunden, so fügt man neues Jod hinzu, wobei man den Kork so schnell wie möglich wieder aufsetzt. Auf diese Weise erhält man keine sehr bedeutende Menge von Jodäther; ich habe ihn mir in grosser Menge dadurch bereitet, dass ich in 1000 Gr. Alkohol, die die Flasche, in der ich die Reaction vornahm, $5\frac{5}{6}$ anfüllten, 20 Gr. Jod löste, 200 Gr. Phosphor hineinbrachte und das Gefäss luftdicht verschloss; als die Flüssigkeit entfärbt war, auf wieder 20 Gr. Jod etwas Alkohol aus der Flasche goss und die Jodlösung in die Flasche zurückbrachte, und diess so lange fortsetzte, bis ich 680 Gr. Jod auf diese Weise der Reaction unterworfen hatte. Durch häufiges Umschütteln beschleunigt man die Entfärbung, welche bei niedriger Temperatur langsamer vor sich geht als bei höherer. Bei den angewandten Mengen war die Einwirkung in 3 Tagen vollendet. Die ölige, sehr saure Flüssigkeit löst eine bedeutende Menge Phosphor auf, wenn dieser längere Zeit mit ihr in Berührung bleibt, so dass sie stark an der Luft raucht. Setzt man jetzt Jodlösung hinzu, so erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark, Jodäther destillirt ab und fast augenblicklich ist sie entfärbt.

Der Phosphor, der grossentheils bei der angegebenen Menge unverändert zurückbleibt, ist z. Th. mit einem rothen Pulver überzogen, dass ich anfangs für Jodphosphor hielt. Kopp hat gezeigt, dass es Phosphor in der rothen Modification sei. Als ich das rothe Pulver in Kali löste, was unter Phosphorwasserstoffentwickelung vor sich ging, die alkoholische Lösung eindampfte und glühte, konnte im Rückstande kein Jod entdeckt werden. Merkwürdiger Weise bildet sich diese rothe Modification nur dann, wenn die Jodlösung sehr concentrirt ist; bei verdünnten Lösungen bleibt der Phosphor so durchsichtig, als man ihn angewandt hat.

Destillirt man die von dem überschüssigen Phosphor getrennte Flüssigkeit bis auf $\frac{1}{5}$ des Volumens ab, so geht mit dem Alkohol der Jodäther über. Man kann durch Wasserzusatz denselben fast völlig ausscheiden. Der saure Rückstand in der Retorte wird durch Aetherphosphorsäure, ein wenig Jodwasserstoff-

säure und eine andere jodhaltige organische Säure gebildet, welche sich an der Luft, auch in ihren Salzen, ziemlich leicht zerlegt.

Die nähere Beschreibung derselben, wie der entsprechenden Brom- und Chlorverbindung, werde ich später geben, wenn die Untersuchungen über das Jod- und Phosphoräquivalent vollendet sein werden.

Der abgeschiedene Jodäther ist, wenn man den Phosphor nicht sogleich von ihm trennt, stets phosphorhaltig, wodurch sein Siedepunct bis auf 73° gesteigert werden kann.

Man entfernt den Phosphorgehalt durch Zusatz von Jod und Destillation. Die braune Flüssigkeit, die jodhaltig übergeht, schüttelt man mit Quecksilber, welches Quecksilberjodür bildet; bei nochmaliger Rectification ist der Aether völlig frei von Jod. Hat man ihn lange mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gelassen, so ist er bei der Destillation wasserfrei. Er siedet bei 756 Mm. B. bei 64,5° C. und besitzt bei 16° C. ein spec. Gewicht von 1,92. Diess sind die Eigenschaften, welche Gay-Lussac ihm zuschreibt.

Das spec. Gewicht, welches Gay-Lussac *par la pression* bestimmt hat, suchte ich durch die Wägung zu bestimmen. Ich fand dabei:

Gewichtsüberschuss des Ballons	0,590 Grm.
Temperatur des Bades	80° C.
Barometerstand	756 Mm.
Temperatur der Luft	20° C.
Volumen des Ballons	140 Cb.C.

Daraus das spec. Gew. des Dampfes 5,417 *).

Gay-Lussac fand 5,475.

*) Bei dieser Gelegenheit wurde auch das spec. Gewicht des Bromätherdampfes bestimmt. Das Resultat war folgendes:

Gewichtsüberschuss des Ballons	0,3895 Grm.
Temperatur des Bades	74,5° C.
Barometerstand	27'' 8,24'''
Temperatur der Luft	21,3° C.
Volumen des Ballons	150 Cb.C.
Daraus folgt das spec. Gew.	3,754
berechnet	3,698.

Auch die Zusammensetzung, welche Gay-Lussac nicht 'eiter untersucht hat, bestimmte ich.

1,211 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt,

0,680 Grm. Kohlensäure = 15,31 Proc. C,

0,358 Grm. Wasser = 3,28 Proc. H.

Das Jod wurde nicht bestimmt.

Daraus folgt:

J_2 =	1578,3	81,32
C_4 =	300,0	15,46
H_{10} =	62,5	3,22
	1940,8	100,00.

Salpetersäure zersetzt den Aether augenblicklich, eine grosse enge Jod wird ausgeschieden. Durch die Einwirkung des Chlors ıf den Aether wird augenblicklich Jod ausgeschieden und hloräthyl entweicht. Nach langer Einwirkung entsteht Chlorjod. ay-Lussac sagt, Chlor zersetze den Aether nicht; es kann iess nur eine irrthümliche Angabe sein. Dumas und Stas ınden die von mir beobachtete Zersetzung gleichfalls *).

Ich wünschte zu erfahren, wie gross die Menge des Jodäthers ͽi, den man von einer bestimmten Menge Jod erhält. Kopp ıgt, er habe fast die durch die Rechnung bestimmte Menge eralten, ohne anzugeben, wie gross dieselbe sein müsse. Es urde daher die aus dem obigen Versuche mit 680 Grm. Jod erıltene Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so lange sich noch ;was abschied; der Aether, der gesammelt wurde, betrug dem ewichte nach fast genau 400 Grm. Darin sind 324 Grm. Jod, so fast die Hälfte der angewandten Menge.

Ein zweiter Versuch wurde auf die Weise angestellt, welche ıerst beschrieben wurde. 110,09 Grm. Jod lieferten dabei 4 Grm. Jodäther, welcher von der Flüssigkeit, in der er gelöst ar, abdestillirt und aus dem Destillat mit Wasser gefällt wurde. ierin sind 52 Grm. Jod enthalten. Man kann also annehmen, ıss die Hälfte des Jods in den Jodäther übergeht.

Dieser Versuch erlaubte zu gleicher Zeit zu bestimmen, eine ie grosse Menge Phosphor nothwendig ist, um diese Reaction herorzubringen. Der Phosphor wurde gewogen und ein Platindraht

*) Dies. Journ. Bd. XXI. S. 374.

in die Flasche gebracht, welche die ganze Menge von Jod enthielt, die angewandt werden sollte, so dass sie nicht eher geöffnet zu werden brauchte, als bis die Reaction vollendet war. Auf jene 110,09 Grm. Jod waren 14,443 Grm. Phosphor angewandt worden; nach 9 Tagen war die Flüssigkeit entfärbt. (Die Temperatur betrug nur + 9° C.)

Der Rückstand an Phosphor, der gleich nach der Entfärbung gewogen wurde, so dass nur eine Spur mechanisch aufgelöst sein konnte, betrug 8,897 Grm.

Es sind also auf 110,09 Grm. Jod 5,546 Grm. Phosphor verschwunden. 110,09 Grm. Jod sind äquivalent 27,348 Phosphor, der fünfte Theil davon ist = 5,469. Auf 1 Aequivalent Phosphor sind also umgekehrt verschwunden 4,93 Aequivalente Jod, also fünf Aequivalente.

Bei einem zweiten Versuche, in welchem 38 Grm. Jod und 2,420 Grm. Phosphor angewandt wurden, verschwanden 1,898 Grm. des letzteren, während ein Fünftel des Aequivalents 1,887 betragen würde. Auf diese Verhältnisse werde ich zurückkommen bei Gelegenheit der Untersuchung der oben angedeuteten Säuren.

XXV.

Ueber das *Jaune indien* und die darin enthaltene organische Säure (*Euxanthinsäure*).

Von

O. L. Erdmann.

Unter mehreren über Havre gekommenen Droguen erhielt ich durch einen meiner Zuhörer ein Stück einer gelben Substanz, welche mit dem Namen „*Kameelharn*“ bezeichnet war, über deren Ursprung und Anwendung ich aber keine weitere Notiz erlangen konnte, als dass sie aus Afrika oder Indien stamme und als gelbe Farbe verwendet werde. Die Substanz war den hiesigen Waarenkennern durchaus unbekannt. Herr Prof. Jähkel in Dresden erkannte in derselben das von ihm bereits vor längerer Zeit aus Paris mitgebrachte Material, aus welchem von

einigen dortigen Farbenfabrikanten die unter dem Namen *Jaune indien* im Handel vorkommende gelbe Farbe zum Behufe der Oelmalerei dargestellt wird. Er glaubt dieselbe für ein Darmconcrement eines ausländischen Thiers halten zu müssen, eine Ansicht, welche durch die physikalische Beschaffenheit, wie durch das Ergebniss der chemischen Untersuchung sehr wahrscheinlich wird. Hr. Prof. Jähkel hatte die Güte, mir zur Fortsetzung meiner Versuche einen Theil des in seinem Besitze befindlichen Materials zu überlassen. Ausserdem verwandte ich dazu mehrere Sorten des von Paris und zwar von dem Hause Girouy bezogenen *Jaune indien.* Ich erhielt letzteres in zwei Qualitäten, als *Jaune indien purifié fin*, wovon 30 Grammen 5 Fr., und *Jaune indien purifié extrafin*, wovon 30 Grm. 8 Fr. 50 Cent. zu stehen kamen. Der hohe Preis, welcher für die Farbe bezahlt wird, zeigt hinreichend, dass dieselbe gewisse Vorzüge vor andern gelben Farben besitzen müsse; in der That soll dieselbe als Lasurfarbe durch kein anderes Gelb ersetzt werden können. Auch hat der hohe Preis der Farbe, wie versichert wird, bereits Veranlassung zu Verfälschungen der ächten Farbe gegeben. Später habe ich noch erfahren, dass die Farbe auch in England unter dem Namen *Indian Yellow* bekannt sei, und dass das Material zur Bereitung des *Jaune indien* über England nach Frankreich kommt.

Meine Untersuchung über dieses Farbmaterial ist noch nicht vollendet, und nur einige Hauptresultate derselben wurden von mir in der chemischen Section der im Laufe des vorigen Septembers zu Bremen gehaltenen Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte mitgetheilt. Seitdem ist indessen von Dr. J. Stenhouse eine chemische Untersuchung derselben Substanz in den Annalen der Chemie, September 1844, erschienen, welche mich veranlasst, meine Resultate gleichfalls mitzutheilen, um so mehr, als durch dieselben die Beobachtungen des Hrn. Stenhouse zum Theil bestätigt und erweitert, zum Theil vielleicht berichtigt werden.

„Die mit dem Namen *Purree* bezeichnete Substanz,“ sagt Stenhouse a. a. O., „von welcher das wohlbekannte indische Gelb stammt, wird nach Grossbritannien von verschiedenen Theilen Indiens und China's eingeführt. Sie kommt gewöhnlich in Stücken von 3 bis 4 Unzen Gewicht vor, deren Aeusseres dunkelbraun ist, während die Bruchflächen eine tief orangegelbe Farbe besitzen.

Es besitzt einen sehr eigenthümlichen Geruch, welcher an Castoreum erinnert *)." Ich kann hinzufügen, dass die Masse sich etwas weich anfühlt, sich leicht zerdrücken lässt, etwa wie nicht ganz frischer Orlean, und dass die äussere Kruste meiner Stücke nicht dunkelbraun, sondern graulich-weiss, etwas in's Grünliche geneigt war. Unter dem Mikroskope erscheint die Substanz durchaus aus kleinen prismatischen Krystallen zusammengesetzt.

Die chemische Untersuchung zeigte, dass die Substanz wesentlich eine Verbindung von Talkerde mit einer neuen organischen Säure ist, für welche ich den Namen *Euxanthinsäure* mit Beziehung auf die schöne gelbe Farbe ihrer Verbindungen vorschlage. Hr. Stenhouse nennt dieselbe *Purreesäure*, ein Name, welcher wegen der zweifelhaften Aussprache des Stammwortes nicht recht annehmbar erscheint.

Kaltes Wasser löst von dem *Purree* nur wenig auf. Beim Kochen aber zieht dasselbe einen Antheil mit dunkelbrauner Farbe aus, unter Zurücklassung der gelben Masse, die nunmehr ein weit glänzenderes Gelb zeigt. Nach wiederholtem Auskochen bleibt die reine Talkerdeverbindung der Euxanthinsäure, mechanisch durch einige fremdartige Beimischungen verunreinigt, zurück. Alkohol färbt sich beim Kochen damit kaum blassgelb und nimmt nur Spuren auf **). Wird der wässerige Auszug eingedampft, so scheiden

---

*) Herr Dr. Stenhouse fährt fort: „Dieser Umstand hat zu der Annahme Veranlassung gegeben, dass das Purree eine Substanz thierischen Ursprungs ist. Männer, welche mit dem Orient sehr wohl vertraut sind, hegen die Meinung, dass dieser Stoff aus Bezoaren bestehe, aus der Galle verschiedener Thiere, des Kameels, des Elephanten, des Büffels u. s. w. Eine andere Ansicht meint, dass es sich aus dem Urin einiger dieser Thiere absetze. Aus Gründen, die ich sogleich näher entwickeln will, bin ich geneigt, an dem thierischen Ursprunge dieses Stoffes zu zweifeln, ihn vielmehr für eine Pflanzensubstanz zu halten."

Die Entwickelung dieser Gründe sucht man indessen in der Abhandlung vergebens. Nur am Schlusse derselben kommt der Verfasser noch einmal auf den Ursprung der Substanz mit folgenden Worten zurück:

„Ich schliesse die vorliegende Notiz mit der Bemerkung, dass, obgleich alle Angaben auf das Gegentheil hindeuten, ich dennoch in hohem Grade geneigt bin, das Purree des Handels als den Saft eines Baumes oder Strauches zu betrachten, welcher nach dem Auspressen mit Magnesia gesättigt und zur Trockne verdampft worden ist."

**) Der Vergleichung wegen werde ich im Folgenden die Angaben von Stenhouse in den Anmerkungen hinzufügen.

„Das Purree ist nur wenig löslich, sowohl in Alkohol als Wasser. Die wässerige Lösung hat eine blassgelbe Farbe und reagirt neutral. Aether *löst auch nur* wenig von dieser Substanz auf, und beim Verdampfen der

sich nach dem Erkalten schwammige, unter dem Mikroskope betrachtet, krystallinisch erscheinende Flocken aus, welche, wie der gelbe Rückstand von der Ausziehung des Purree's mit Wasser, aus Talkerde und Euxanthinsäure bestehen. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit entwickelt beim Vermischen mit Salzsäure einen höchst widrigen, durchaus excrementartigen Geruch und lässt dabei eine schwarzbraune, pechartige, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol lösliche, klebrige Masse fallen, welche ich nicht näher untersucht habe. Die von dieser Masse abgegossene Flüssigkeit giebt nach dem Eindampfen Krystalle von Chlorkalium, sie enthält ausserdem noch etwas Talkerde. Kalkerde konnte ich in meinen Exemplaren nicht auffinden. Phosphorsäure und Ammoniak fand ich so wenig als Stenhouse. Die durch Auskochen mit Wasser gereinigte Substanz besteht, wie schon angeführt, nur aus Talkerde und Euxanthinsäure, sie bildet wesentlich das *Jaune indien purifié*, welches jedoch fast 5 mal so viel Talkerde enthält, als das von mir künstlich dargestellte und weiter unten beschriebene Talkerdesalz der Säure. Auch das *Jaune indien purifié* erscheint unter dem Mikroskope krystallinisch, man erkennt aber darin neben den Krystallen zugleich eine unkrystallinische Beimengung. Erhitzt man das durch Auskochen mit Wasser gereinigte *Purree* mit Wasser zum Sieden und setzt Salzsäure hinzu, so löst es sich ohne alles Aufbrausen zu einer blassgelblichen Flüssigkeit auf, aus welcher beim Erkalten sogleich glänzende blassgelbliche Nadeln der Euxanthinsäure, gewöhnlich zu Flocken oder Sternen gruppirt, anschiessen. Dasselbe Verhalten zeigt das *J. indien purifié*, nur erfolgt bei diesem die Lösung unter Aufbrausen, wahrscheinlich von beigemengter kohlensaurer Magnesia. Essigsäure scheidet die Säure weniger vollkommen aus. In der Lösung, woraus die Säure krystallisirt ist, findet man, ausser etwas organischer Materie, nur Chlormagnesium*).

Lösung bleibt eine glänzend gelbe krystallinische Masse von schwach saurer Reaction zurück. Kaustische Alkalien lösen einen Theil des Purree's; die Auflösung besitzt eine reiche gelbe Farbe; es entwickelt sich hierbei selbst beim Sieden kein Ammoniak." Stenhouse.

*) „Nach dem Verbrennen hinterlässt das Purree eine grosse Menge Asche, welche vorzugsweise aus Magnesia besteht. Sie enthält ferner kohlensaures Kali und ein wenig Kalk, aber keine Phosphorsäure. Das Purree

Hr. Stenhouse giebt eine sehr umständliche Methode an zur Reinigung der Säure, welche er sich durch Anwendung des rohen Purree's sehr erschwert zu haben scheint. Wendet man die durch kochendes Wasser erschöpfte Substanz zur Zersetzung mit Salzsäure an, so erhält man die Euxanthinsäure weit leichter rein. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser wird sie mit Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle sind indessen noch nicht vollkommen rein. Zur vollkommenen Befreiung derselben von jeder Spur anhängender Talkerde oder braunfärbender organischer Substanz, verwandle ich dieselbe nach der weiter unten angeführten Methode in reines krystallisirtes Ammoniaksalz und zersetze die siedende Lösung von diesem mit Salzsäure, wodurch die Säure nach dem Erkalten in seidenglänzenden, blassstrohgelben Nadeln erhalten wird, die man allenfalls nochmals in Alkohol umkrystallisirt.

Die gereinigte Euxanthinsäure ist in kaltem Wasser nur sehr wenig, etwas mehr in siedendem Wasser, sehr reichlich in siedendem Alkohol löslich, woraus sie beim langsamen Erkalten gewöhnlich in etwas grösseren Krystallen erhalten wird als aus der wässerigen Lösung. Die Euxanthinsäure ist stickstofffrei. An der Luft erhitzt, verbrennt sie mit heller Flamme*). Im Röhrchen vorsichtig erhitzt, beginnt sie zu schmelzen, wobei sie aber zugleich eine Zersetzung erleidet, von der später die Rede sein wird.

---

löst sich sehr leicht in den meisten Säuren; die Säure, deren ich mich gewöhnlich bediente, war Essigsäure, in welcher es unter Mitwirkung der Wärme ausserordentlich löslich ist. Die Auflösung besitzt eine tiefrothbraune Farbe und setzt beim Abkühlen eine Quantität dunkelbrauner Flocken ab; nach einigen Tagen ruhigen Stehens erfüllt sich die Flüssigkeit ferner mit einer Quantität tiefgelber sternförmig vereinigter Nadeln, welche einen höchst widerlichen Geschmack besitzen." Stenhouse.

*) „Sie ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, löst sich dagegen leicht in siedendem, aus welchem sie beim Erkalten in langen schlanken seidigen Nadeln von schwachgelber Farbe anschiesst. Die Alkalien, besonders aber Ammoniak, färben die Auflösung sogleich schön tiefgelb. Die Säure löst sich mit grösster Leichtigkeit in siedendem Weingeist, welcher ihr bestes Lösungsmittel ist. Setzt man Wasser zu dieser Lösung, so fällt der grössere Theil der Säure sogleich in kleinen Krystallen wieder nieder. Sie löst sich auch in beträchtlicher Menge in Aether, aus welchem sie beim Verdampfen in sternförmig vereinigten Nadeln krystallisirt. Ihr Geschmack ist anfangs süsslich, nachher schwach bitter." Stenhouse.

Die aus Alkohol krystallisirte Säure ist wasserhaltig und giebt ihr Wasser nur erst bei 130° vollkommen ab. 1,1935 Grm. verloren bei dieser Temperatur 0,0520 Wasser = 4,35 p. C.

Beim Trocknen von Säure, die aus wässeriger Lösung des Ammoniaksalzes mit Salzsäure gefällt worden war, erhielt ich dagegen einmal 10,97, in einem andern Falle 11 p. C. Wasser.

Die Analyse der bei 130° getrockneten Säure gab folgende Resultate:

1) 0,5922 Grm. gaben 0,213 Wasser,
1,222 Kohlensäure.
2) 0,4875 Grm. — 0,1785 Wasser,
1,009 Kohlensäure.

	I.	II.
Kohlenstoff	56,27	56,43
Wasserstoff	3,99	4,06
Sauerstoff	39,74	39,51.

Zur Bestimmung der Sättigungscapacität der Säure habe ich sehr viele Versuche angestellt, ohne jedoch zu durchaus befriedigenden Resultaten zu gelangen. Das Kupfersalz, Silbersalz, mehrere Bleisalze gaben keine genügende Uebereinstimmung; die erhaltenen Atomgewichte schwankten zwischen 5000 bis 5500, oder zwischen 2600 und 2800. Später gelang es, wenigstens bei einem neutralen Bleisalze und einem basischen Talkerdesalze übereinstimmende Zahlen zu erhalten, die zugleich mit den bei der Analyse des Ammoniaksalzes erhaltenen ziemlich gut stimmen. Glücklicherweise wird endlich die aus den genannten Salzen abgeleitete Zahl, wie man sehen wird, vollständig durch die Versuche von Stenhouse bestätigt.

Eine siedende Lösung von neutralem euxanthinsaurem Ammoniak wurde mit neutralem salpetersaurem Bleioxyd gefällt. Das in gelben schwammigen Flocken niederfallende Salz, welches zufolge der Reaction der abfiltrirten Flüssigkeit als neutrales betrachtet werden musste, bei 120° getrocknet, gab, auf gewöhnliche Weise analysirt, 0,2215 Bleioxyd und metallisches Blei, dessen Menge zu 0,1280 gefunden wurde. Im Ganzen also 0,2313 Bleioxyd = 20,716 p. C. Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht der Säure zu 5337.

1,2081 Grm. dieses Bleisalzes, welche 0,9579 Säure enthalten, gaben bei der Analyse:

0,3345 Wasser,
1,9835 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich für die im Bleisalze gebundene Säure die Zusammensetzung:

Kohlenstoff	56,47
Wasserstoff	3,87
Sauerstoff	39,66,

ganz übereinstimmend mit der der bei 130° getrockneten Säure; die Euxanthinsäure verliert demnach bei der Verbindung mit Bleioxyd kein Wasser.

Zusammensetzung und Atomgewicht führen auf die Formel $C_{40} H_{32} O_{21}$.

		Ber.	Gef. Mittel.
C_{40}	= 3000,0	56,41	56,39
H_{32}	= 200,0	3,77	3,97
O_{21}	= 2100,0	39,82	39,64
	5300,0	100,00	100,00.

Die Formel $C_{40} H_{34} O_{21}$ würde 4 p. C. Wasserstoff fordern, welche in keinem Versuche erreicht worden sind.

Die Zusammensetzung des analysirten Bleisalzes ist:

		Ber.	Gef.
$\dot{P}b$	= 1394,5	20,83	20,72
C_{40}	= 3000,0	44,81	44,78
H_{32}	= 200,0	2,98	3,07.
O_{21}	= 2100,0		
	6694,5		

Als weitern Beweis für die aufgestellte Formel will ich die Zusammensetzung eines basischen Talksalzes anführen, das durch Fällung einer ammoniakalischen Auflösung von euxanthinsaurem Ammoniak mit einer Lösung von Chlormagnesium erhalten worden war, welcher ich so viel Salmiak zugesetzt hatte, dass sie durch Ammoniak nicht mehr getrübt wurde. Der Niederschlag wurde sofort, nachdem er sich gebildet hatte, mit der Flüssigkeit zum Sieden gebracht, wobei er sich vollständig löste. Nach

dem Erkalten schied er sich in flockig-krystallinischer Form mit schön tiefgelber Farbe aus. Unter dem Mikroskope betrachtet, erschien er durchaus aus Nadeln zusammengesetzt. Er ist sehr schwierig zu trocknen.

0,4275 Grm. des bei 130° sorgfältig getrockneten Salzes gaben 0,038 Grm. Talkerde oder 8,88 p. C. Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht 2653,4, oder verdoppelt, da das Salz ein basisches ist, 5306,8, so nahe als möglich dem aus dem Bleisalze abgeleiteten entsprechend.

0,6835 Grm. des Salzes gaben bei der Analyse:

0,215 Wasser,
1,299 Kohlensäure.

		Ber.	Gef.
$\dot{M}g_2$ =	516,6	8,88	8,88
C_{40} =	3000,0	51,57	51,83
H_{32} =	200,0	3,43	3,49.
O_{21} =	2100,0		

Die so eben veröffentlichten Versuche von Stenhouse weichen in ihren Resultaten etwas von den meinigen ab, die Differenz ist indessen nicht bedeutend und, wie ich glaube, leicht zu erklären. Hr. Stenhouse fand in der bei 100° getrockneten Säure:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,20	55,002	55,04
Wasserstoff	4,42	4,414	4,45
Sauerstoff	40,38	40,584	40,51,

woraus er die Formel $C_{20} H_{18} O_{11}$ ableitet, welche fordert:

$$C = 55,30$$
$$H = 4,20$$
$$O = 40,50.$$

Das Doppelte dieser Formel, nämlich $C_{40} H_{36} O_{22}$, unterscheidet sich von der von mir angenommenen nur durch die Elemente von 1 At. Wasser und ausserdem durch 2 At. oder 1 Aeq. Wasserstoff, welche Hr. Stenhouse mehr gefunden hat als ich. Dieser Unterschied hat wahrscheinlich darin seinen Grund, dass Hr. Stenhouse eine Säure anwandte, die bei 100° getrocknet war, während ich die bei 130° entwässerte Säure anwandte.

In der That ist es mir nicht gelungen, die Säure bei 100° vollständig zu entwässern. Die oben von mir angegebene Wassermenge in der aus Alkohol krystallisirten Säure entspricht sehr nahe 2 Atomen; höchst wahrscheinlich verliert die Säure bei 100° nur die Hälfte dieses Wassers. Was die übrige Differenz im Wasserstoffgehalte anlangt, so darf ich glauben, dass die von mir bei der Analyse angewandte Methode*) mehr als das gewöhnliche Verfahren geeignet ist, den Wasserstoffgehalt mit Schärfe zu bestimmen, und bin deshalb der Meinung, dass bei Stenhouse's Versuchen etwas zu viel Wasser erhalten worden ist.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes bediente sich Hr. Stenhouse eines Bleisalzes, das durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd zu einer siedenden alkoholischen Lösung der Säure in Gestalt eines orangegelben, etwas gelatinösen Niederschlages erhalten worden war. Es wurde mit Weingeist ausgekocht und gewaschen. Dieses Salz gab im Mittel 34,16 Proc. Bleioxyd, woraus sich das Atomgewicht 2662 berechnet. Hr. Stenhouse glaubt, dass die Säure nur ein einziges Salz mit Bleioxyd bilde, weil bei Anwendung von Bleiessig in seinen Versuchen dasselbe Salz erhalten wurde. Wir haben indessen oben ein neutrales Bleisalz kennen gelernt, welches beweist, dass das Atomgewicht der Säure noch einmal so gross sein müsse, als es von Stenhouse berechnet wird, und ich werde später noch einen andern Grund hierfür hinzufügen können. Das von Stenhouse analysirte Salz muss nothwendig eine basische Verbindung sein; enthält dasselbe zwei Atome Basis, so wird das Atomgewicht der Säure = 5324, d. i. fast ganz genau dem oben von mir berechneten gleich.

Hr. Stenhouse hat das von ihm erhaltene Bleisalz ausserdem mit Kupferoxyd verbrannt. Die erhaltenen Resultate stimmen nicht ganz mit meiner Formel und geben 1 Proc. Kohlenstoff zu wenig; indessen sind die Salze der Euxanthinsäure ohne Anwendung von gasförmigem Sauerstoff so schwierig vollkommen verbrennlich, dass ich diess für die Folge einer nicht vollkommenen Verbrennung halte; übrigens fordert auch Stenhouse's Formel 36,5 Kohlenstoff, während eine Analyse ihm nur 35,86, die andere 36,11 Kohlenstoff lieferte.

---

*) *Dies. Journ.* Bd. XXVII. 129.

Euxanthinsaure Salze.

Ich gehe zur Beschreibung des Verhaltens der Euxanthinsäure gegen einige Basen über*).

Kali, Natron und Ammoniak lösen die Euxanthinsäure sehr leicht mit gelber Färbung auf, die Verbindungen sind nur sehr schwer nach starker Concentration der Lösung krystallinisch zu erhalten. Dagegen erhält man die euxanthinsauren Salze der Alkalien mit der grössten Leichtigkeit krystallisirt, wenn man die Säure mit concentrirten Lösungen von kohlensaurem, besonders doppelt-kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Ammoniak bei gelinder Wärme behandelt. Die Säure löst sich unter Austreibung von Kohlensäure in der Flüssigkeit auf; sowie aber die Temperatur der concentrirten Lösung etwas sinkt, füllt sich die Flüssigkeit mit glänzenden Krystallflittern des Kali-, Natron- oder Ammoniaksalzes an, welche sämmtlich in reinem Wasser sehr löslich, in concentrirten Lösungen kohlensaurer Alkalien aber fast absolut unlöslich sind. Die Ausscheidung erfolgt bei concentrirten Lösungen der Säure in den kohlensauren Salzen oft so schnell und reichlich, dass das Ganze nach dem Erkalten zu einem Brei von glänzenden Krystallen erstarrt, den man auf einem Filter mit einer concentrirten Lösung des entsprechenden kohlensauren Salzes ohne allen Verlust waschen kann, um jede Spur der der Säure etwa noch anhängenden braunfärbenden Substanz zu entfernen. Hat man nur geringere Mengen der Säure in den erhitzten Lösungen der kohlensauren Salze aufgelöst, so erfolgt die Ausscheidung der euxanthinsauren Salze erst nach längerer Zeit, man erhält aber auf diese Weise bei langsamer Abkühlung bisweilen sehr deutliche grössere Krystalle. Dieses Verhalten

*) Stenhouse bemerkt über diesen Punct Folgendes: „Silberoxyd-, Kalk-, Baryt-, Strontian- und Magnesiasalze wurden von der Säure nicht niedergeschlagen, allein sie erzeugt eine tiefgelbe Fällung mit essigsaurem Bleioxyd. Ihre Verbindungen mit den Alkalien sind in hohem Grade löslich und von schwach krystallinischer Beschaffenheit. Die Sättigungscapacität der Säure scheint sehr schwach zu sein, in sofern wenige Tropfen eines Alkali's hinreichen, um einer starken Säurelösung eine alkalische Reaction zu verleihen. Eine mit Alkalien neutralisirte Lösung der Purreesäure giebt mit den Lösungen der meisten Basen, Silberoxyd, Kalk, Baryt, Magnesia u. s. w., eine glänzend gelbe Fällung. Der Niederschlag mit schwefelsaurem Eisenoxydul ist tiefgrün. Alle diese Niederschläge sind flockig und ziemlich löslich, so dass es schwer ist, sie von gleichförmiger Beschaffenheit zu erhalten."

giebt ein vortreffliches Mittel ab, die Säure von fremdartigen Substanzen zu reinigen, wozu man sich sowohl des Kali- als des Ammoniaksalzes bedienen kann. Ersteres kann freilich nach dem Auswaschen nur unvollkommen durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der anhängenden Salzlösung befreit werden, dagegen erhält man das Ammoniaksalz leicht vollkommen rein, indem man es, nach erfolgtem Waschen mit Auflösung von kohlensaurem Ammoniak und Auspressen, unter eine Glocke neben Schwefelsäure bringt, bis das anhängende kohlensaure Ammoniak abgedunstet ist.

Das *euxanthinsaure Ammoniak* krystallisirt in kleinen flachen Nadeln von grossem Glanze und blassgelblicher Farbe, die, so wie das entsprechende Kalisalz, in Alkohol unlöslich, in Wasser dagegen sehr leicht und in grosser Menge löslich sind. Ich habe dasselbe analysirt. Als ich zu diesem Behufe versuchte, das Salz bei 120° zu trocknen, so verminderte es fortwährend, obwohl sehr langsam, sein Gewicht; es schien also durch die Erhitzung zersetzt zu werden, und ich war genöthigt, dasselbe in dem Zustande zur Analyse zu verwenden, in welchem es erhalten wurde, nachdem die zerriebenen Krystalle mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur in einer mit Luft gefüllten Glocke über Schwefelsäure gestanden hatten.

1) 1,143 Grm. gaben 0,491 Wasser,
2,1883 Kohlensäure.

2) 0,7615 Grm. von einer andern Bereitung lieferten:
0,327 Wasser,
1,4645 Kohlensäure.

Die Zusammensetzung eines nach der Formel $C_{40} H_{32} O_{21} + N_2 H_8 O$ zusammengesetzten Salzes, d. h. des wasserfreien euxanthinsauren Ammoniumoxyds, fordert mehr Kohlenstoff, als die Analysen gegeben haben; dagegen stimmen die Analysen, bis auf einen kleinen Wasserstoffüberschuss, sehr gut mit der Annahme überein, dass das Salz nach der Formel $C_{40} H_{32} O_{21} + N_2 H_8 O + H_2 O$ zusammengesetzt, d. h. dass dasselbe euxanthinsaures Ammoniak mit 1 At. Wasser sei, wie folgende Vergleichung zeigt:

Berechnung		Gefunden:	
nach	nach	I.	II.
$C_4{}^0H_{32}O_{21}+N_2H_8O$:	$C_{40}H_{32}O_{21}+N_2H_8O+H_2O$:		
C = 53,3	C = 52,3	C = 52,2	52,4
H = 4,4	H = 4,5	H = 4,7	4,7.

Eine Stickstoffbestimmung erschien überflüssig, da sie bei der Kleinheit des Stickstoffgehaltes der Verbindung nichts entscheiden konnte. Jedenfalls lässt diese Analyse über die Sättigungscapacität der Säure keinen Zweifel, da die Bildung eines sauren Salzes unter den Umständen, unter welchen sich die Verbindung erzeugt hatte, gewiss undenkbar ist.

Die Auflösung des neutralen euxanthinsauren Ammoniaks giebt mit den meisten Metalllösungen gelbe Niederschläge, die im Allgemeinen in den Salzlösungen, worin sie sich gebildet haben, unlöslich, in reinem Wasser aber mehr oder weniger löslich sind.

Schwefelsaure Talkerde giebt damit keinen Niederschlag, ausser bei Gegenwart von freiem Ammoniak. Ich komme auf die euxanthinsaure Talkerde weiter unten zurück.

Chlorcalcium und *Chlorbaryum* geben gelblich-weisse, gelatinöse Niederschläge, die sich beim Sieden der Flüssigkeit auflösen, beim Erkalten wieder in gallertartiger Form niederschlagen. Beim Auswaschen lösen sie sich allmählig in kaltem Wasser. Es gelang mir nicht, den Rückstand von der Fällung mit Chlorbaryum, der beim Trocknen gelb wurde, von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Mit *essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd* erhält man gelbe, je nach Concentration und Temperatur der Flüssigkeit bald mehr, bald weniger flockige, bald heller, bald dunkler gelb gefärbte Niederschläge, die in Wasser weniger löslich zu sein scheinen als die übrigen ähnlichen Fällungen.

Quecksilberchlorid giebt anfangs keine Fällung, nach längerer Zeit bildet sich ein schwacher gelblicher Niederschlag.

Schwefelsaures *Zinkoxyd*, schwefelsaures *Nickeloxyd* und schwefels. *Manganoxydul* geben citronengelbe Niederschläge.

Schwefelsaures *Eisenoxydul* giebt zuerst einen weissen Niederschlag, der aber bald grünbraun, zuletzt fast schwarz wird.

Schwefelsaures *Eisenoxyd* giebt eine schwarzgrüne Fällung.

Salpetersaures *Silberoxyd* bildet einen gelblichen, gelatinösen Niederschlag, der sich beim Waschen in kaltem Wasser löst und am Lichte braun wird. Ich vermochte nicht, ihn von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt mit dem euxanthinsauren Ammoniak einen im höchsten Grade gelatinösen gelben Niederschlag, der in der Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ganz unlöslich, in reinem Wasser aber ziemlich reichlich löslich ist und daher nicht ohne Verlust gewaschen werden kann. Bringt man in eine verdünnte Lösung des euxanthinsauren Salzes eine ebenfalls verdünnte Lösung des Kupfersalzes, so wird der Niederschlag zwar gallertartig, bringt man die Flüssigkeit aber zum Sieden, so fällt er bald pulverig zu Boden. Sind dagegen die Lösungen concentrirt, so umhüllt der gallertartige durchscheinende Niederschlag die Tropfen des in die Lösung gebrachten Kupfersalzes in dem Grade, dass man die Entstehung eines Niederschlages kaum anders wahrnehmen kann, als durch das Erstarren der Flüssigkeit, welche die Beschaffenheit eines dicken Kleisters annimmt. Es ist fast unmöglich, den so gebildeten Niederschlag auszuwaschen, da er sich vollständig beim Waschen löst, ehe er alle anhängende Schwefelsäure verloren hat. Beim Trocknen wird der ausgepresste Niederschlag braun, zerrieben aber, nimmt er eine gelbe Farbe an.

Euxanthinsaure Magnesia. Dieses Salz bietet ein Interesse dar, theils in sofern es der wesentliche Bestandtheil des *Purree* und des *Jaune indien* ist, theils auch wegen einer bei seiner Bildung wahrnehmbaren Krystallisationserscheinung.

Wie schon erwähnt, giebt das euxanthinsaure Ammoniak mit neutralen Talksalzen keine Fällung, diese neutrale euxanthinsaure Talkerde scheint also auflöslich in Wasser zu sein. Mischt man dagegen eine Auflösung von Chlormagnesium mit so viel Salmiak, dass sie durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird, setzt sie zu einer Auflösung von euxanthinsaurem Ammoniak und fügt eine gewisse Menge von reinem oder kohlensaurem Ammoniak hinzu, so erhält man einen voluminösen schleimigen gelben Niederschlag, der, unter dem Mikroskope betrachtet, durchaus amorph erscheint. In diesem Zustande ist der Niederschlag in der Flüssigkeit, sobald dieselbe zum Sieden gebracht wird, vollkommen löslich. Ver-

setzt man daher eine siedende Lösung des euxanthinsauren Ammoniaks mit Chlormagnesium, dem Salmiak zugesetzt worden ist, und Ammoniak, so erhält man gar keinen Niederschlag, sondern blos eine tieforange Färbung der Flüssigkeit; eben so entsteht kein Niederschlag, wenn die Flüssigkeiten zu verdünnt angewandt worden waren. Diese Löslichkeit behält indessen der gelbe Niederschlag nur sehr kurze Zeit; nach einigen Minuten schon hat er sein Ansehen verändert, er wird flockig und nimmt eine tiefere, mehr in's Orange geneigte Farbe an. Betrachtet man ihn jetzt unter dem Mikroskope, so findet man, dass die entstandenen Flokken aus Zusammenhäufungen von Krystallnadeln bestehen, die bisweilen in Fächerform, in andern Fällen zu Kugeln zusammengehäuft erscheinen, welche durch den leisesten Druck zwischen ein paar Glasplatten sich zu unzähligen, bald feineren bald stärkeren Nadeln zertheilen lassen. Einige Mal habe ich diesen Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand plötzlich eintreten sehen, wobei eine so entschiedene Veränderung der gelben Farbe in die dunkel orangene eintrat, dass sie entfernt an die prachtvolle Erscheinung bei der Krystallisation des chlorisatinsauren Bleioxyds erinnerte. Gewöhnlich geht die Umwandlung langsamer vor sich, bisweilen wird sie durch gelindes Erwärmen der Flüssigkeit befördert. Leider hat es mir noch nicht gelingen wollen, den Uebergang selbst aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand unter dem Mikroskope zu beobachten, so wie ich überhaupt bekennen muss, die Bedingungen der ganzen Erscheinung noch nicht hinreichend studirt zu haben. Der Beobachtung der Krystallisation unter dem Mikroskope steht der Umstand entgegen, dass bei kleinen Mengen der Flüssigkeit die Krystalle stets so klein ausfallen, dass man sie auch unter sehr starker Vergrösserung nicht unterscheiden und nur eine von dunklerer Färbung begleitete gallertartige Gerinnung wahrnehmen kann. Bisweilen habe ich auch die Erscheinung in Reagenzgläsern beim Vermischen etwas concentrirter Auflösungen in der Weise eintreten sehen, dass sich zunächst der gelbe schleimige Niederschlag bildete; dieser wurde nach einigen Augenblicken orange und in dem Maasse gallertartig, dass das Glas umgekehrt werden konnte, ohne dass etwas ausfloss. Nach Verlauf einiger Minuten bis einer Viertelstunde verschwand dieser gallertartige Zustand, und es sank ein körniges, nicht mehr orangefarbenes,

sondern nur dunkelgelbes Pulver nieder, das unter dem Mikroskope aus lauter Krystallen bestehend sich zu erkennen gab, während weder im ersten noch im zweiten Zustande des Niederschlages etwas Krystallinisches zu erkennen war. Es sind also hier drei verschiedene Zustände des Niederschlages zu unterscheiden. Ich glaube indessen, dass der zweite Zustand von dem dritten nicht wesentlich verschieden ist, dass die orangefarbene Gallerte vielmehr nur aus unendlich kleinen krystallinischen Theilchen besteht, die sich allmählig zu grössern Krystallen vereinigen. Sowie nun aber der Niederschlag krystallinisch geworden ist, hat er auch aufgehört, in Wasser löslich zu sein; selbst bei anhaltendem Sieden lösen sich nur sehr kleine Antheile davon auf. Verdünnte Mischungen, aus welchen das Salz anfangs nicht niederfiel, so wie die siedend bereiteten Lösungen des amorphen Niederschlages geben nach einiger Zeit den Niederschlag als ein in siedendem Wasser kaum lösliches, körnig krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskope prismatische Krystalle erkennen lässt, im Ansehen ganz mit denen des rohen *Jaune indien* übereinstimmend.

Ungeachtet der krystallinischen Beschaffenheit dieses Niederschlages ist es mir doch nicht gelungen, denselben immer von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Ausser dem oben beschriebenen Salze habe ich in mehreren Bereitungen Niederschläge erhalten, die einen grössern Talkerdegehalt zeigten und zwar 9,75, 9,20 und 9,57 Proc. Talkerde enthielten. Wahrscheinlich wirkt ein zu grosser Ammoniakzusatz bei der Bereitung zersetzend auf das Präparat ein und entzieht demselben einen Antheil Säure.

Die basisch-euxanthinsaure Talkerde scheint gebundenes Wasser zu enthalten; ich erhielt beim Erhitzen des lufttrockenen Salzes bis auf 150°, wobei es noch keine Spur von Zersetzung zeigt, 13,95 Wasser, was etwa 8 Atomen entspricht.

Ich habe wegen der im rohen Purree enthaltenen mechanischen Beimengungen nicht untersuchen können, ob dieses Product wesentlich aus dem hier beschriebenen Salze oder aus einem noch mehr basischen besteht. Dem Ansehen nach, welches beide unter dem Mikroskope zeigen, sind sie nicht verschieden. Was das *Jaune indien purifié* anlangt, so enthält dieses weit mehr Talkerde; ich fand in einer Probe 46 Proc. derselben, wovon aber, wie schon früher erwähnt, ein Theil als kohlensaure Magnesia

dem Producte beigemengt sein musste. Das reine Salz besitzt übrigens eine bei weitem glänzendere gelbe Farbe als die feinste Sorte des *Jaune indien.* Dem Sonnenlichte ausgesetzt, scheint sich die Farbe desselben nicht im Geringsten zu verändern.

Euxanthon.

Die Euxanthinsäure liefert unter verschiedenen Umständen ein indifferentes Zersetzungsproduct, für welches ich den Namen *Euxanthon* vorschlage. Am häufigsten erhält man dasselbe beim Erhitzen der freien Euxanthinsäure und ihrer Salze, so namentlich erscheint es in gelben Nadeln bei der Zersetzung des euxanthinsauren Bleioxyds, Baryts und anderer Salze, wenn sie in offenen Schälchen geglüht werden; es bedeckt hier die in Zersetzung begriffene Masse bisweilen in Gestalt einer Haube aus feinen Krystallen, die bei stärkerer Erhitzung sich in gelben Dämpfen verflüchtigen. Dasselbe Product erzeugt sich, wenn die freie Säure in einer Röhre bis zur Zersetzung erhitzt wird, es legt sich in Nadeln im kälteren Theile des Röhrchens an, oder bildet geschmolzene Tropfen, die beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarren. Zur Unterscheidung und Trennung von der Euxanthinsäure dient ganz einfach der Umstand, dass das neue Product in verdünntem Ammoniak, worin sich die Säure augenblicklich löst, fast ganz unlöslich ist *). In concentrirtem Ammoniak löst sich das Euxanthon beim Erhitzen mit gelber Farbe, fällt aber, nach dem Verdunsten des Ammoniaks, frei von Ammoniak wieder nieder. Die ammoniakalische Lösung giebt mit salmiakhaltigem Chlormagnesium eine gelbe Fällung. In Kalilauge löst sich das Euxanthon leicht mit gelber Farbe auf. In siedendem Alkohol

*) „Wird die Purreesäure beträchtlich über 100° erhitzt, so schmilzt sie und beginnt, wenn die Hitze noch weiter gesteigert wird, zu sublimiren. Die beste Methode, dieses Sublimat in mehr als zolllangen Krystallen zu erhalten, besteht darin, dass man eine Quantität unreiner Säure in Dr. Mohr's Sublimationsapparat einer ziemlich starken Hitze aussetzt. Eine sehr grosse Menge der Säure wird verkohlt, allein gleichzeitig erhält man eine nicht unbeträchtliche Menge schöner grosser Krystalle, welche vorzugsweise die untere Seite des Diaphragma's bedecken. Diese Krystalle sind keine Purreesäure mehr, sondern ein neutraler Körper, welcher Lakmuspapier nicht röthet. Er ist nur wenig in Wasser, Alkohol und Aether löslich, auch alkalische wie saure Flüssigkeiten lösen ihn nur wenig auf. Die alkoholische Lösung giebt keinen Niederschlag mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd, Chlorbaryum oder Chlorcalcium; mit basisch-essigsaurem Bleioxyd entsteht jedoch eine *gelbe schleimige* Fällung." Stenhouse.

löst es sich ebenfalls in sehr reichlicher Menge auf, beim Erkalten scheidet es sich, je nach der Concentration und der Dauer der Abkühlung, bald als krystallinisches Pulver, bald in blassgelben breiten Nadeln oder Blättchen ab. Das Euxanthon ist ein indifferenter Körper. Vorsichtig erhitzt, lässt er sich vollständig sublimiren; gewöhnlich wird jedoch ein kleiner Theil desselben beim Erhitzen in einer Glasröhre zersetzt; so dass kohlige Flecken zurückbleiben. Zur Darstellung des Euxanthons bedarf es indessen nicht der zerstörenden Destillation, welche verhältnissmässig eine geringe Ausbeute giebt. Das Euxanthon bildet sich, sowie die Säure bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt wird, welche bei 160—180° eintritt. Erhitzt man die Säure in einem Kölbchen im Luftbade bis zu dieser Temperatur, so bemerkt man die Entwickelung von Wasserdämpfen und Kohlensäure. Ob neben der Kohlensäure ein brennbares Gas sich entwickelt, habe ich nicht untersucht. Die Säure beginnt zu schmelzen und bräunt sich etwas, ohne jedoch zu verkohlen. In wenig Minuten nach dem Eintritte der Schmelzung ist die Umsetzung vollendet. Man spült die zersetzte Masse mit verdünntem Ammoniak unter Anwendung der Wärme aus dem Glase, es löst sich die etwa unverändert gebliebene Euxanthinsäure nebst einer nicht unbeträchtlichen Menge eines braunfärbenden Körpers im Ammoniak auf; das Euxanthon bleibt als blassgelbe, theils pulverige, theils lose zusammengebackene Masse zurück, von welcher sich nach dem Erkalten der ammoniakalischen Flüssigkeit noch eine gewisse Menge absetzt. Man krystallisirt zuletzt mit Alkohol um.

Stenhouse erhielt bei der Verbrennung der durch Sublimation gewonnenen Substanz, die er *Purrenon* nennt, 67,92 — 68,20 Proc. Kohlenstoff und 3,59 — 3,73 Proc. Wasserstoff, wonach er die Formel $C_{13} H_8 O_4$ berechnet.

Diese Zahlen stimmen sehr genau mit den von mir bei der Analyse der durch starkes Erhitzen ohne Sublimation gewonnenen Substanz erhaltenen überein.

1) 0,575 Grm. gaben 0,1865 Wasser,
1,434 Kohlensäure.

2) 0,397 Grm. gaben 0,1279 Wasser,
0,993 Kohlensäure.

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{13}	= 975	68,42	68,01	68,23
H_8	= 50	3,51	3,60	3,57
O_4	= 400	27,96		
		100,00		

Ich bin bis jetzt nicht im Stande gewesen, das Atomgewicht des Euxanthons zu bestimmen, eben so wenig ist es mir gelungen, den Vorgang bei seiner Entstehung aus der Euxanthinsäure zu verfolgen. Offenbar lässt sich die Umwandlung nicht durch Wegnahme von Kohlensäure und Wasser aus der Säure erklären. Die Frage nach der Entstehungsweise gewinnt aber noch an Interesse dadurch, dass das Euxanthon, ausser beim Erhitzen der Säure, sich, wie man sogleich sehen wird, auch unter Umständen bilden kann, welche mit den bei der trockenen Destillation stattfindenden gar keine Uebereinstimmung zu haben scheinen.

Zur Feststellung des Atomgewichtes der Euxanthinsäure suchte ich den Aether der Säure darzustellen, indem ich in eine heissgehaltene concentrirte Lösung derselben in absolutem Alkohol einen Strom von trocknem Salzsäuregas leitete. Nach längerer Einwirkung begannen gelbe krystallinische Flocken sich abzuscheiden, die selbst bei Erhöhung der Temperatur sich nicht vollständig wieder auflösen wollten. Als die Flüssigkeit erkaltet war, fand sich dieselbe ganz mit einer krystallinisch körnigen Masse von gelblicher Farbe angefüllt, deren Menge durch Vermischung der Flüssigkeit, woraus sie gebildet worden war, mit Wasser, noch zunahm. Es ergab sich bald, dass die auf diese Weise erhaltene Verbindung weder der gesuchte Aether, noch auch unveränderte Euxanthinsäure sei. Letzteres ergab sich daraus, dass sie in verdünntem kohlensaurem Ammoniak, mit welchem sie digerirt wurde, sich ganz unlöslich zeigte. Bei der Analyse lieferten 0,490 Grm. der mit kohlensaurem Ammoniak gewaschenen Substanz 0,1715 Wasser und 1,2435 Kohlensäure, oder

69,20 Kohlenstoff,
3,88 Wasserstoff.

Diess entfernt sich sehr weit von der berechneten Zusammensetzung des Aethers. In der Meinung, dass vielleicht die Säure durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure eine Verände-

rung erlitten habe und das entstandene Product mit Aether in Verbindung getreten sei, wurde die Verbindung mit verdünnter Kalilauge erhitzt, worin sie sich leicht löste, ohne jedoch einen Geruch nach Alkohol wahrnehmen zu lassen; die gelbe Lösung, mit Salzsäure zersetzt, lieferte einen gelben krystallinischen Niederschlag, der alle Eigenschaften des Euxanthons zeigte. Nach nochmaligem Waschen mit verdünntem Ammoniak gab er bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,5005 Grm. gaben 0,1625 Wasser,
1,2580 Kohlensäure.

2) 0,4375 Grm. (mit Alkohol umkrystallisirt) gaben:
0,144 Wasser,
1,093 Kohlensäure.

In 100 Theilen:	Gefunden. I.	Gefunden. II.	Euxanthon, berechnet.
Kohlenstoff	68,54	68,31	68,42
Wasserstoff	3,58	3,65	3,51
Sauerstoff	27,88	28,22	27,96.

Die durch Einwirkung der Salzsäure auf die in Alkohol gelöste Euxanthinsäure entstandene Substanz ist demnach Euxanthon. Der bei der Analyse der rohen Substanz erhaltene Ueberschuss an Wasserstoff und Kohlenstoff ist jedenfalls durch eine anhängende Kohlenwasserstoffverbindung zu erklären.

Ich kann noch eine dritte Entstehungsweise des Euxanthons hinzufügen. Concentrirte Schwefelsäure löst die Euxanthinsäure in der Kälte in reichlicher Menge mit gelber oder gelbröthlicher Farbe ohne Gasentwickelung auf. Nach einiger Zeit scheiden sich in der sirupdicken Flüssigkeit glänzende Krystallflittern aus, deren Menge sich, wenn viel Euxanthinsäure gelöst worden ist, so sehr vermehrt, dass das Ganze zu einem Brei von Krystallen gerinnt, den man auf einem Thonsteine unter einem Exsiccator von der anhängenden Schwefelsäure befreien kann. Diese Krystalle sind Euxanthon. Bei der Auflösung erhöht sich die Temperatur etwas, weshalb man wohl thut, das Gefäss abzukühlen, da bei zu starker Erwärmung eine Schwärzung eintritt, was auch augenblicklich geschieht, wenn man die Lösung durch Anwendung von

Wärme zu beschleunigen sucht. Die beste Methode, das Euxanthon auf die angegebene Weise zu gewinnen, besteht darin, dass man die Lösung der Euxanthinsäure in Schwefelsäure mit vielem Wasser verdünnt, wobei das Euxanthon als gelblich-weisser Niederschlag abgeschieden wird, den man nach dem Auswaschen mit Wasser und Digeriren mit verdünntem kohlensaurem Ammoniak, zur Abscheidung etwa unverändert gebliebener Säure, aus Alkohol krystallisiren lässt. Ich habe auch von dem auf diese Weise dargestellten Euxanthon eine Analyse angestellt.

0,364 Grm. gaben 0,121 Wasser,
0,9145 Kohlensäure;

in 100 Theilen:

Kohlenstoff 68,51
Wasserstoff 3,68
Sauerstoff 27,81.

Die von dem Euxanthon abfiltrirte saure, fast farblose oder blassgelbliche Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt vollkommen gesättigt. Die von dem schwefelsauren und überschüssigen kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit zeigte mit Schwefelsäure einen starken Barytgehalt. Beim Abdampfen schied sich daraus eine gelbliche Substanz ab; die übrig bleibende Flüssigkeit aber zeigte sich fortwährend stark barythaltig. Sie trocknet im luftleeren Raume zu einer gummiartigen Masse ein. Es bildet sich hiernach neben dem Euxanthon offenbar wenigstens noch ein Körper, der mit Baryt verbunden bleibt. Leider hat mir Mangel an Material nicht gestattet, diese Verhältnisse genauer zu untersuchen. Da ich Hoffnung habe, bald mit reichlichen Quantitäten des Purree's versehen zu werden, so behalte ich mir vor, die Lücken der gegenwärtigen Arbeit durch eine spätere Fortsetzung derselben auszufüllen.

XXVI.

Ueber das Parietin, einen gelben Farbstoff, und über die anorganischen Bestandtheile der Flechten.

Von

Dr. Robert D. Thomson.

Auszug.

(*The Lond., Edinb. and Dubl. Philos. Mag. and Journ. of Science. No.* 163. *July* 1844.)

Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist erstens, zu beweisen, dass, der allgemein angenommenen Meinung zuwider, die Pflanzengattungen, welche man mit dem Namen Flechten bezeichnet, zu ihrem Unterhalte anorganische Substanzen verlangen, welche sie den Orten entnehmen, wo sie angewachsen sind; und zweitens, den aus der gelben Mauerflechte erhaltenen gelben Farbstoff zu beschreiben und seine Eigenschaften, Zusammensetzung und Anwendung als Reagens für die Alkalien anzugeben.

Obgleich wir viele gelbe Farbstoffe kennen, so wurden doch wenige davon in reinem Zustande abgesondert dargestellt und analysirt. Diess dürfte sich genügend durch den Umstand erklären lassen, dass solche Substanzen nur schwierig in demselben Zustande erhalten werden, in welchem sie in der Pflanze, aus der sie erhalten wurden, vorkommen. Das Hinderniss liegt in der Leichtigkeit, mit welcher sie sich mit Sauerstoff verbinden, und in ihrer daraus folgenden Umwandlung in einen Körper von geringerer Schönheit und nicht krystallinischer Structur. Die gelben Farbstoffe, welche bisher analysirt wurden, stammten aus verschiedenen Theilen der Phanerogamen, hauptsächlich den Stämmen und den Blüthen her. Der Gegenstand der gegenwärtigen Abhandlung wurde aus einer andern Pflanzengattung, den Flechten, erhalten, welchen wir einige wichtige Farbstoffe verdanken.

Die Flechte, aus welcher der zu beschreibende Farbstoff, den ich *Parietin* zu nennen vorschlage, herrührt, kommt sehr häufig an Mauern und Bäumen vor. Es ist die *Parmelia parietina* (gelbe Mauer-Parmelia).

Die glänzendgelbe Farbe der Flechte ist ein hinreichendes Zeichen von dem Vorhandensein eines Farbstoffes, aber die

wahre Intensität der Farbe konnte bei einer blossen Besichtigung der Pflanze kaum vermuthet werden.

Anorganische Bestandtheile der Flechten.

William Hooker behauptete, dass die Flechten „bisweilen unvollkommene Wurzeln bilden, aber mehr um die Pflanze an dem Orte, wo sie wächst, zu befestigen, als um Nahrungsmittel aufzunehmen, welche ihnen, wie es scheint, einzig und allein von der Luft geliefert werden" (*English Flora, vol. V. part.* 1 *p.* 129).

Und prüfen wir die Schriften anderer Botaniker, so ist die Folge, da der Umstand des Vorkommens des anorganischen Stoffes in den Flechten in sehr wenigen Fällen, und vielmehr als merkwürdig, besonders aufgeführt wird, dass der anorganische Stoff durchaus keinen nothwendigen Bestandtheil der Flechten ausmacht; es ist wahr, dass oxalsaurer Kalk in verschiedenen Flechtenspecies bemerkt wurde, diese wurden aber als einzelne Beispiele betrachtet. Kleine Mengen doppelt-weinsauren Kali's und phosphorsauren Kalkes wurden ebenfalls in einer oder zwei Species entdeckt, es scheinen diese Beispiele jedoch nicht zu einer Verallgemeinerung oder nur zu der Vermuthung geführt zu haben, dass anorganische Stoffe in dem Geschlechte der Flechten sehr häufig angetroffen werden. Ich war daher auf solche merkwürdige Resultate, wie sie mir die Analyse der gelben Parmelia lieferte, nicht gefasst. Bei einem Versuche lieferten 50 Gran der von den Glimmerschieferfelsen von Dunson an der Westküste Schottlands erhaltenen Pflanze, nachdem sie sorgfältig gewaschen, getrocknet und dann verbrannt worden waren, 3,4 anorganische Stoffe; und bei einem anderen Versuche lieferten 40 Gran, sorgfältig gewaschen und wie vorher verbrannt, einen Rückstand von 2,7 Gran; bei einem dritten Versuche gaben 7 Gran ausgelesene obere Theile des Laubes, welche niemals in Berührung mit dem Felsen gewesen waren, nach dem Auswaschen wie bei den vorhergehenden Beispielen durch die Verbrennung 0,47 Gran eines der Gestalt der Flechte entsprechenden Gerippes, welches aus Kieselerde, Eisen, phosphorsauren Salzen etc. bestand.

Ich bin bei Beschreibung dieser in kleinem Maassstabe angestellten Versuche *so umständlich*, weil ich es ausserordentlich

schwer fand, bei Anwendung einer grösseren Menge die fremdartigen Theile, die den Flechten, welche sich an den Oberflächen der Felsen finden, immer in beträchtlicher Menge anhaften, abzusondern. Diese drei Versuche gaben einen Procentgehalt an Asche von:

I.	II.	III.
6,8	6,75	6,71.

Eine andere Probe, die aus den oberen Theilen des Laubes bestand, lieferte nur 5 Proc. Asche, in welcher phosphorsaure Thonerde einen überwiegenden Bestandtheil ausmachte. Die Asche aller dieser Versuche hatte die Gestalt der Flechten, als wenn der anorganische Theil das Skelett bildete, auf welchem der organische Theil befestigt war. Bei Zusatz einer Säure brauste sie bisweilen leicht auf, und in einem Falle war der Procentgehalt an kohlensaurem Kalke beträchtlich. Durch Digestion der Asche in Wasser wurde ein Theil gelöst; diese Lösung gab mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag, welcher in Salpetersäure theilweise unlöslich war. Als ich den schwefelsauren Baryt auf ein Filter brachte und zu der abfiltrirten Flüssigkeit kaustisches Ammoniak setzte, so fiel ein flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Baryt. Der Zusatz einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid erwies das Vorhandensein von Kali nicht. Salpetersaures Silberoxyd gab einen Niederschlag, welcher in Salpetersäure theilweise unlöslich war. Die löslichen Salze scheinen daher schwefelsaures und phosphorsaures Natron und Kochsalz zu sein. Der in Wasser unlösliche Theil des Rückstandes wurde, mit verdünnter Salzsäure gekocht, ziemlich weiss und hinterliess ein sandiges Pulver, welches sich als Kieselerde auswies. Die salzsaure Lösung gab mit kaustischem Ammoniak einen reichlichen Niederschlag; derselbe war in kaustischem Natron theilweise löslich und bestand aus Eisenoxyd und phosphorsaurem Eisen, Kalk und Thonerde. Die Resultate zweier Versuche waren folgende:

	I.	II.
Kieselerde	68,46	64,62
lösliche Salze, bestehend aus schwefelsaurem, phosphorsaurem und salzsaurem Natron	0,75	
Thonerde und phosphorsaure Thonerde		0,83
Eisenoxyd und phosphorsaures Eisen und Kalk	22,04	34,55
kohlensaurer Kalk	8,75	
	100,00	100,00.

Aus diesen Thatsachen geht augenscheinlich hervor, dass diese Flechte eben dieselben anorganischen Bestandtheile zu ihrem Unterhalte bedarf wie andere Pflanzen, mit dem Zusatze, dass der Betrag der in ihrer Zusammensetzung vorhandenen anorganischen Substanz grösser ist als in höheren Pflanzengattungen, aber geringer als in den Seepflanzen; es ist diess daher noch ein Kennzeichen, welches zuzüglich der allgemeinen äusseren Aehnlichkeit eine Verwandtschaft der Algen und Flechten andeutet.

Es war mir nun interessant, mich zu vergewissern, ob eine andere Flechte analoge Resultate lieferte. Ich machte mehrere Versuche über verschiedene Species, deren Resultate ich in folgender Tabelle mittheile:

	Lösliche Salze. Proc.	Unlösliche Salze. Proc.	Gesammt-Asche. Proc.
Cladonia rangiferina	9,75	2,71	12,47
Scyphophorus pyxidatus			6,09
— *bellidiflorus*	0,59	0,59	1,18
Ramalina scopulorum	0,33	3,84	4,18
Parmelia omphalodes	0,33	7,79	8,12
— *saxatilis*			6,91
— *parietina*			6,75
Cetraria Islandica			1,84.

Diese anorganischen Substanzen lieferten bei der Untersuchung dieselben Resultate wie die in Bezug auf die Bestandtheile der gelben Parmelia beschriebenen.

Um mich zu überzeugen, ob die organische Substanz in irgend einer Art von den Felsen abhinge, welche die meisten dieser Species hervorgebracht haben, verbrannte ich eine Probe von *Parmelia saxatilis*, welche ich dem Stamme eines Eschenbaumes zehn Fuss über dem Boden entnommen hatte, und fand, dass sie ungefähr 7 Proc. Asche lieferte, welche aus Eisenoxyd und phosphorsaurem Eisen, Kalk und Thonerde bestand.

Eine Probe von *Parmelia saxatilis* von den Felsen auf den Bänken von Loch Venachar (wo sie wie gewöhnlich in den schottischen Hochlanden benutzt wird, um mit einer Alaunbeize wollenen Tüchern eine schöne Purpurfarbe mitzutheilen) lieferte nach dem Verbrennen nur 3,9 Proc. Asche, eine Thatsache, welche, eben so wie viele andere, welche ich beobachtete, zeigt, dass der Gehalt an anorganischen Stoffen in den Flechten beträchtlich variirt, und ich glaube, dass dieselbe Bemerkung ohne Bedenken als anwendbar auf alle organischen Körper betrachtet werden kann.

Es ist lange beobachtet worden, dass die Flechten wesentlich zum Processe der Zersetzung von Felsen beitragen, da sie die ersten Pflanzen sind, welche den nackten Felsen kleiden, um einen Humus für höhere Pflanzen zu bilden. Die vorstehenden Versuche machen es einleuchtend, dass die Flechten fähig sind, diesen Boden hervorzubringen, indem sie dem Felsen, auf welchem sie befestigt sind, die zu ihrem Gedeihen und dem einer höheren Pflanzengattung nöthigen Bestandtheile entziehen. Sie können daher als Hervorbringer von Dünger, oder als Zubereiter der Stoffe betrachtet werden, deren die Pflanzen zu ihrem Unterhalte bedürfen.

Wo man sich die Flechten in Massen zu verschaffen vermag, was in Bezug auf die Rennthierflechte, welche an unseren Sümpfen so häufig ist, wohl öfters vorkommen mag, kann man sie mit grossem Vortheil als Dünger benutzen, da sie mit Ausnahme der Seepflanzen einen höhern Gehalt an anorganischen Stoffen als alle anderen Pflanzen haben. Die folgende Tabelle enthält meine Analysen dreier Holzarten: Lima-, Sapan- und Campecheholz, aus welchen man abnehmen wird, dass die Menge der darin enthaltenen Salze viel geringer als in vielen Flechten ist:

	Limaholz.	Sapanholz.	Campecheholz.
Organische Stoffe	971,255	987,083	971,400
Kieselerde und Sand	1,800		7,800
Kochsalz		0,517	0,129
phosphorsaures und schwefelsaures Natron	2,000	0,850	1,371
phosphorsaurer Kalk	0,725		1,021
kohlensaurer Kalk	24,140	11,650	18,279
	1000,000	1000,000	1000,000.

Der relative Gehalt an anorganischen Stoffen in verschiedenen Pflanzenclassen wird durch die folgende Tabelle deutlich, in welcher die Zusammensetzung der Pflanzen in 1000 Theilen ausgedrückt ist:

	Lima.	Sapan.	Flechten.	Algen.
Organische Substanz	971,25	987,08	932,5	762
anorganische Substanz	28,75	12,92	67,5	238.

In dieser Tabelle legte ich für die Flechten die Zusammensetzung der gelben Parmelia und für die Algen das Resultat der Analyse des Riesentanges vom Cap Horn, welchen mir Dr. Joseph Hooker verschafft hatte, zu Grunde. 490 Gran dieser Pflanze lieferten bei der Verbrennung 116,7 Asche, gleich 23,8 Proc.

Die Zuführung der anorganischen Substanz in die Substanz der Bäume und Flechten kann also nur durch das untere Ende und die Oberfläche derjenigen Theile geschehen, welche mit der Quelle dieses eigenthümlichen Unterhaltsmittels des vegetabilischen Lebens unmittelbar in Berührung sind, während selbst in dem Falle, dass der Zusammenhang, welchen wir immer zwischen den Seetangen und irgend einem festen felsigen Lager stattfinden sehen, nach einigen Physiologen diesen ungeheuern Bewohnern der Südsee nur dazu dient, sie an einem Orte bleibend zurückzuhalten, und sie ihre Nahrung nur aus der Flüssigkeit ziehen. Ob diess nun wahr oder nicht wahr ist, so bleibt doch gewiss, dass das Wasser des Oceans fähig ist, alle die anorganischen Bestandtheile zu liefern, mit welchen diese Pflanzen versehen sind. Bäume und Flechten haben keine solche salzreiche Atmosphäre, aus welcher sie ihre Nahrung herleiten könnten. Für ihre an-

organische Nahrung müssen sie auf den Boden angewiesen bleiben, auf welchem sie wachsen; denn da die Flechten, wie aus den in dieser Abhandlung mitgetheilten Thatsachen hervorgeht, sicher verschiedene Arten anorganischer Substanzen enthalten, so dringt sich uns unvermeidlich der Schluss auf, dass diese Pflanzengattungen nicht allein von der Atmosphäre ernährt werden, welcher einige Botaniker bisher die Nahrungsquellen derselben zuschrieben, sondern dass sie auch fähig sind, den Felsen und Bäumen, über deren Oberflächen diese Pflanzengattung so ausgebreitet vertheilt ist, anorganische Stoffe zu entziehen.

Darstellung des Parietins.

Wenn man die gelbe Parmelia einer Digestion in kaltem Alkohol von 0,840 spec. Gewicht unterwirft, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, augenscheinlich durch die Lösung des gelben Farbstoffes der Flechte. Durch gelindes Kochen wird die Flüssigkeit dunkler; wenn eine hinreichende Menge Alkohol angewandt wurde und man die Flüssigkeit der freiwilligen Verdampfung überlässt, so setzt sich der Farbstoff an den Seiten des Gefässes in Gestalt feiner gelber Nadeln, bisweilen einen Viertel Zoll lang, ab. Die Proben der Flechten, aus welchen die beschriebenen Krystalle extrahirt wurden, hatte ich von einer trocknen, in einiger Entfernung von der See gelegenen Mauer erhalten.

Um sich den Farbstoff der gelben Parmelia zu verschaffen, ist es gut, die Flechte bei einer gemässigten Temperatur zu trocknen. Diese Beobachtung ist besonders anwendbar auf Seeproben, welche viel saftiger als diejenigen sind, welche man sich von dem inneren Lande verschafft hat. Durch diese Vorsicht wird der Alkohol, ohne heftiges oder lange fortgesetztes Kochen, den Farbstoff viel vollkommener ausziehen. Das reinste Product würde man wahrscheinlich erhalten, wenn man das Wasser der Flechte so viel als möglich durch Trocknen in einem Trockenapparate entfernte und alsdann mit kaltem Alkohol digerirte. Die Menge von Flechten, die mir jedoch zu Gebote stand, gestattete mir bisher nicht, die Extraction auf diesem Wege vorzunehmen. Ich habe angegeben, dass der Farbstoff in Gestalt von Nadeln erhalten würde, gewöhnlich aber fällt er beim Erkalten der alkoholischen Lösung in Gestalt glänzender gelber Blättchen aus derselben nieder. Die Art, auf welche er leicht erhalten werden

kann, ist die, dass man die Flechten wenige Minuten gelinde mit Alkohol kocht, dann abfiltrirt und frischen Alkohol zusetzt, bis der Farbstoff gänzlich aufgenommen zu sein scheint. Kaum ist die Flüssigkeit durch das Filter gegangen, so setzen sich auch schon die glänzenden Blättchen von Parietin ab. Wenn man versucht, dieselben durch Wiederauflösen in Alkohol zu reinigen, so findet man, dass sich nur ein Theil auflöst, und dass das Abgesetzte aus der alkoholischen Lösung, anstatt den Glanz der zuerst erhaltenen Substanz zu zeigen, sich als ein bräunlich-gelbes Pulver darstellt.

Zusammensetzung des Parietins.

Das Product der zweiten Lösung in Alkohol lieferte, bei 212° F. getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, folgende Resultate:

3,16 Gran gaben 7,376 CO_2
1,410 HO *).

Diess entspricht:

		Versuch.	Berechnet.					
Kohlenstoff	2,0116	63,65	40 At.	63,82	40	At.	62,51
Wasserstoff	0,1566	4,95	16	-	4,25	16	-	4,16
Sauerstoff	0,9918	31,40	15	-	31,93	16	-	33,33
	3,1600	100,00			100,00.			

Da aus dem vorstehenden Resultate hervorzugehen schien, dass das Parietin durch den Versuch, es in Alkohol wieder aufzulösen, seine Eigenschaften veränderte, so liess ich das Parietin, nachdem es durch Alkohol aus den Flechten extrahirt worden war, nach dem Filtriren der Lösung durch das Erkalten absetzen. Ich brachte es alsdann auf ein Filter, trocknete es auf einem Ziegel und digerirte es in heissem Alkohol, um fettige oder harzige Substanzen zu entfernen, mit welchen es verunreinigt sein konnte; man kann zu demselben Zwecke auch Aether anwenden. Der so zubereitete Farbstoff wurde bei 212° F. getrocknet und dann analysirt.

2,96 Gran lieferten, mit schwarzem Kupferoxyd verbrannt:

7,15 Gran CO_2
1,294 - HO.

---

*) H = 12,5.

Diess entspricht:

	Gefunden.		Berechnet.		
Kohlenstoff	1,9500	65,87	9	Atome	65,85
Wasserstoff	0,1437	4,85	4	-	4,87
Sauerstoff	0,8663	29,28	3	-	29,28
	2,9600	100,00			100,00.

Die diesem entsprechende Formel würde sein $C_9 H_4 O_3$; oder wir können in dem vorliegenden Falle es als das Oxyd eines sauerstofffreien Oeles betrachten, und seine berechnete Zusammensetzung würde sein:

Kohlenstoff	40 Atome	65,21
Wasserstoff	16 -	4,34
Sauerstoff	14 -	30,45
		100,00,

und die Formel $C_{40} H_{16} O_{14}$, in welcher wir eine Oxydationsstufe eines Oeles ausgedrückt haben, das denjenigen ähnlich ist, welche wir in der stufenweisen Bildung der Harze aus den Oelen, welche ihre Basis auszumachen scheinen, antreffen. Betrachten wir nun das Parietin als analog einem von einem Oele abstammenden Harze, so können wir die vorstehenden Analysen folgendermaassen zusammenstellen:

Parietinöl (hypothetisch)	$C_{40} H_{16}$,
Parietin	$C_{40} H_{16} O_{14}$,
Parietinoxyd	$C_{40} H_{16} O_{16}$.

Parietin als ein Reactionsmittel auf Alkalien.

Die Wirkung der Reagentien auf Parietin ist auffallend. Eine ungemein geringe Menge dieser Substanz ist im Stande, seine gelbe Farbe einer grossen Menge Alkohol mitzutheilen, und diese Lösung ist für die Einwirkung der Reagentien sehr empfindlich. Wenn zu einer solchen Lösung ein oder zwei Tropfen Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure zugesetzt werden, so wird die derselben durch das Parietin mitgetheilte gelbe Farbe bedeutend erhöht, und selbst eine sehr geringe Menge (viel geringer als die erwähnte) wird eine merkliche Veränderung hervorbringen. Wenn die Lösung stark ist, so bringt der Zusatz

einer Säure einen gelben Niederschlag hervor. Tröpfelt man kaustisches Ammoniak in der geringsten Menge in eine Parietinlösung oder bringt es mittelst eines Stabes in dieselbe, so wird die gelbe Farbe augenblicklich prächtig roth, fast purpurfarben. Dasselbe Resultat erhält man durch kaustisches Kali, kaustischen Baryt, kohlensaures Natron, kaustischen Kalk etc. Die ausserordentliche Empfindlichkeit des Parietins im Nachweisen der Alkalien räth die Benutzung desselben im Laboratorium an. Eine alkoholische Lösung kann zum Gebrauche aufbewahrt werden, und das Zusetzen von einem oder zwei Tropfen dieser Lösung zu einer beträchtlichen Menge einer alkalischen Flüssigkeit bringt augenblicklich eine Röthung hervor; oder man kann den Versuch umdrehen, indem man wenige Tropfen der alkoholischen Lösung in ein Probeglas bringt und einen oder zwei Tropfen der alkalischen Lösung zusetzt. Die alkoholische Lösung kann einfach durch Digestion der Flechten in kaltem Alkohol von 0,840 spec. Gew. dargestellt werden; denn ich habe gefunden, dass eine geringe Menge Flechten an eine grosse Menge Alkohol eine Farbe abgiebt, welche intensiv genug ist, um als ein sehr empfindliches Reagens auf Alkalien zu dienen. Da ich bemerkte, dass die alkoholische Lösung dem Filter, welches ich zum Reinigen der zuerst dargestellten Lösung gebraucht hatte, eine stark gelbe Farbe mittheilte, so schnitt ich dasselbe zu Reactionspapieren und fand, dass sie, wenn sie gut mit der Lösung getränkt waren, wenn überhaupt, doch nur sehr unbedeutend weniger empfindlich als Curcumapapier bei der Nachweisung von Ammoniak waren. Probepapier kann man sich sogleich, wenn man wünscht Ammoniak nachzuweisen, aus der alkoholischen Lösung darstellen, indem man ein Stückchen Papier in die alkoholische Lösung eintaucht und es dann in feuchtem Zustande den ammoniakalischen Dämpfen aussetzt. Die gelbe Farbe wird dann augenblicklich in eine purpurrothe umgewandelt, welche viel deutlicher ist als die Farbe, welche bei seit längerer Zeit dargestelltem Curcumapapier unter ähnlichen Umständen zum Vorschein kommt und welche schmuzig braun ist. Eine der hauptsächlichsten, bis jetzt noch nicht erwähnten Empfehlungen der Flüssigkeit bildet der Umstand, dass sie sich aufbewahren lässt, ohne dem Verderben ausgesetzt zu sein, während die Reactionspapiere, welche so häufig empfohlen werden und, frisch dargestellt, auch wirklich ein

ungemein empfindliches Prüfungsmittel abgeben, nach und nach durch das Aufbewahren ihren Werth verlieren.

Es geht hieraus hervor, dass das frisch bereitete das beste Probepapier ist; die beste Quelle zur Darstellung desselben ist aber die, aus welcher die färbende Substanz am schnellsten in wirksamem Zustande dargestellt werden kann. Die Beobachtungen, welche über das Parietin in Bezug auf seine färbenden Kräfte angestellt wurden, genügen, zu zeigen, dass man sich desselben mit Vortheil zu den empfindlichsten Proben, zu welchen Curcuma angewandt wird, bedienen kann. Parietin wird jedoch durch Säuren nicht verändert; die natürliche gelbe Farbe wird blos glänzender, während bei der Curcuma, welche ein blaues und gelbes färbendes Princip enthält, das erstere durch Säuren geröthet und das letztere durch Alkalien in Braun verwandelt wird. Feuchtes gelbes Parietinpapier auf der andern Seite wird, frisch bereitet, durch Berührung mit Ammoniak oder andern Alkalien roth oder purpurfarben; wenn die Bereitung längere Zeit her ist, röthlich-braun. Die übrigen Reactionen auf Parietin sind einfach. Die alkoholische Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd und andere Metallsalze gelb gefällt. Eine Lösung von Eisenchlorid macht die Farbe viel dunkler. Die Niederschläge mit Silber und Blei habe ich wegen der geringen Menge Parietin, welche mir zu Gebote stand, nicht analysirt.

Erst noch vor Kurzem extrahirte Dr. Gumprecht ein gelbes Oel aus der Flechte, jedoch in so geringer Menge, dass es nicht möglich war, es zu untersuchen. Bei meinen eigenen Versuchen fand ich immer, dass sich der Farbstoff verflüchtigte, wenn die Flechte erhitzt wurde, und dass sie, kurz bevor sie Feuer fing, starke gelbe Dämpfe aufsteigen liess.

Durch das freiwillige Verdampfen des Alkohols, mit welchem der Farbstoff ausgezogen worden war, habe ich mir auch eine ziemliche Quantität Zucker in krystallinischen Körnern verschafft.

Bemerkung. Seit die vorstehende Abhandlung veröffentlicht worden ist und bevor ich mir eine hinreichende Menge der vorerwähnten gelben Nadeln zur Analyse verschaffen konnte, wurden dieselben in Giessen von Rochleder und Heldt untersucht und aus $C_{40} H_{16} O_{12}$ bestehend gefunden, so dass wir nun folgende Oxydationsstufen haben:

Parietinöl	$C_{40} H_{16}$
Parietinsäure	$C_{40} H_{16} O_{12}$
Parietin	$C_{40} H_{16} O_{14}$
Parietinoxyd	$C_{40} H_{16} O_{16}$.

Ich habe in der *Squamaria elegans* (durch Dr. Joseph Hooker von Cockburn Island, in 64° südl. Breite liegend, gebracht und durch ihn als „die südlichste Pflanze" bezeichnet) Parietin gefunden, eine Thatsache, welche die Ansicht von Griffith bestätigt, dass viele der gefärbten Flechten, wie *Lecanora vitellina* und *concolor*, *Squamaria murorum*, *elegans* etc., wahrscheinlich mit der *Parmelia parietina* eine und dieselbe Pflanze, nur unter verschiedenen Umständen, sind, da alle diese Pflanzen ihre Farbe der Anwesenheit des Parietins zu verdanken scheinen.

XXVII.

Ueber das Asaron.

(Götting. gel. Anzeigen. 145. Stück. Den 9. Sept. 1844.)

Als Nachtrag zu den im 121. Stück d. Gött. gel. Anzeigen*) mitgetheilten chemischen Untersuchungen hat Prof. Wöhler der königl. Societät der Wissenschaften die folgenden Beobachtungen über das *Asaron*, von Dr. Schmidt aus Kurland, vorgelegt.

Die Wurzeln von *Asarum europaeum* enthalten einen sogenannten Campher, d. h. eine mit Wasserdämpfen flüchtige krystallisirbare Substanz, die schon früher von Görtz, Lassaigne, Feneulle, Gräger und Blanchet und Sell theilweise untersucht worden ist und namentlich in Bezug auf Krystallbildung einiges Interesse darbietet.

Die Krystalle gehören dem klinorhombischen Systeme an. Der Verfasser wird sich im Folgenden der Bezeichnungsweise von Naumann, die ihm die kürzeste zu sein scheint, bedienen.

Genau gemessen wurden:

1. $\infty P : \infty P = 121° 51'$
2. $\infty P \infty : 0P = 73° 47'$.

*) Dies. Journ. Bd. XXXIII. S. 39.

Die Combinationen wurden nach dem Kantenparallelismus und approximativen Messungen berechnet. Es ergab sich:

a. Axenverhältniss der Grundform P:
$a : b : c = 0,53267 : 1 : 0,53391.$

b. Verhältniss der Diagonalen:
α. des Prisma's $\infty P = 0,55604 : 1$,
β. der schiefen Endfläche
$0P = 0,53391 : 1 = c : b$
(wenn a Hauptaxe, b Klinodiagonale, c Orthodiagonale).

Beobachtet wurden:

1. Combination des Prisma's der Grundform ∞P mit der schiefen Endfläche 0P;
deren Winkel: $0P : \infty P = 82^\circ 12'$ u. $97^\circ 48'$
$\infty P : \infty P = 121^\circ 51'$.

2. Combination 1 mit dem orthodiagonalen Flächenpaar $\infty P \infty$ als gerade Abstumpfung der schärferen Kante der Grundform, demnach das Combinationszeichen $\infty P . 0P . \infty P \infty$ (häufig).
Winkel $\infty P \infty : \infty P = 119^\circ 4\frac{1}{2}'$,
$\infty P \infty : 0P = 73^\circ 47'$.
Ferner die Flächenwinkel von $0P = 123^\circ 48'$ und $56^\circ 12'$.

3. Combination 2 mit dem klinodiagonalen Flächenpaar $(\infty P \infty)$ als gerader Abstumpfung der stumpfen Kanten der Grundform, die allmählig durch Ausdehnung der beiden Flächenpaare $\infty P \infty$ und $(\infty P \infty)$ immer mehr zurücktritt, bis endlich blos die Combination besagter Flächenpaare mit 0P resultirt; sämmtliche Uebergänge nicht selten, letztere (abgeleitete) Primitivform namentlich an den durch unmittelbare Destillation mit Wasser erhaltenen Krystallen.

Combinationszeichen:
$\infty P . 0P . \infty P \infty . (\infty P \infty)$ und
$0P . \infty P \infty . (\infty P \infty)$.
Winkel: $0P : \infty P \infty = 73^\circ 47'$
$0P : (\infty P \infty) = 90^\circ$.

4. Combination 2 mit dem Klinoprisma $(P \infty)$ als Abstumpfung der Combinationsecke zwischen 0P und dem stumpfen Winkel des Prisma's ∞P.

Zeichen der Combination:

$\infty P . 0P . \infty P \infty . (P \infty)$.

W nkel: $0P : (P \infty) = 135^\circ 4'$

$\infty P : (P \infty) = 128^\circ 7'$.

5. Combination 2 mit einer Pyramide der Hauptreihe und zwar der positiven Hemipyramide $\frac{1}{2}P$ als Abstumpfung der Combinationskanten von ∞P und $0P$, demnach das Zeichen derselben: $\infty P . 0P . \infty P \infty . \frac{1}{2}P$. Die Flächen parallel der Combinationskante mit $0P$ oder ∞P durch Aufeinanderfolge unzähliger Combinationen mit $0P$ gestreift.

Winkel: $0P : \frac{1}{2}P = 150^\circ 23'$

$\infty P : \frac{1}{2}P = 111^\circ 49'$.

6. Combination 2 mit der Grundform P als Abstumpfung der Combinationskante von $0P$ und ∞P und zwar, wie in der vorigen Combination, der positiven Hemipyramide; ferner mit dem orthodiagonalen Hemiprisma $P \infty$ als Abstumpfung der Combinationskante von $\infty P \infty$ und $0P$, letztere Fläche parallel diesen Kanten schwach gestreift. Combinationszeichen:

$= \infty P . 0P . \infty P \infty . P . P \infty$.

Winkel $= P : 0P = 128^\circ 5\frac{1}{2}'$

$P : \infty P = 134^\circ 6\frac{1}{2}'$

$P \infty : \infty P \infty = 104^\circ 47'$.

Die Krystalle schienen rein zu sein, die Analyse ergab:

C = 69,50
H = 7,68
O = 22,82,

etwas abweichend von Blanchet's und Sell's früheren Resultaten; der Verfasser erwärmte sie daher mit starkem Alkohol bis zum Sieden des letzteren, um sie durch Umkrystallisiren zu reinigen. Letzteres mochte etwa 10 Minuten gedauert haben, als ein interessantes Phänomen eintrat: die Masse färbte sich nämlich zusehends gelb, röthlich, roth; über Nacht war nur ein Theil heraus krystallisirt; der Rest, 4 Wochen lang unter einer Glocke dem freiwilligen Verdunsten überlassen, bildete eine rothe, amorphe, harzartige Masse, die, in Alkohol gelöst, wieder amorph eintrocknete, durch Wasser aus jener Lösung in amorphen, stark lichtbrechenden, lebhafte Molecularbewegung zeigenden Kügelchen gefällt wurde, zwischen Uhrgläsern erhitzt, ohne zu subli-

miren, verkohlte, demnach ihre früheren Eigenschaften fast vollständig eingebüsst hatte. Die Analyse ergab dennoch gleiche Zusammensetzung der Krystalle mit der amorphen Modification, und zwar im Mittel mehrerer Analysen:

	1. Krystall.	2. Amorph. Modific.
C =	69,37	69,11
H =	7,66	7,65
O =	22,97	23,24.

Die rothe Substanz scheint ein in sehr geringer Menge als färbende Materie gebildetes Oxydationsproduct zu sein, wie die späteren Versuche mit Salpetersäure, Chromsäure und anderen Oxydationsmitteln direct bestätigten; das Wesentliche dieses Processes möchte aber wohl in einer ähnlichen Umsetzung der Elemente zu suchen sein, wie sie unter andern bei der Opiansäure beobachtet worden ist. Erhält man nämlich die Krystalle für sich längere oder kürzere Zeit bei einer 120° mehr oder weniger übersteigenden Temperatur, so erstarren sie proportional der Zeitdauer und dem Temperaturgrade viel langsamer wieder, war beides zu hoch getrieben, gar nicht mehr; ein Beweis, dass hier die Lagenveränderung der kleinsten Theilchen gegen einander *nicht* plötzlich, sondern allmählig mit zahlreichen Uebergängen eintrat. Der Verf. fand die Angabe seiner Vorgänger, dass der Siedepunct dieser Substanz von 280° bis 300° steige, wo Zersetzung erfolgt, bestätigt, obschon es auf den ersten Anblick paradox erscheint, da die Krystalle zwischen Uhrgläsern leicht und vollständig flüchtig sind. Es beruht jene Erscheinung auf dem allmähligen Uebergang der krystallisirbaren in die amorphe Modification, wie der Verfasser sich durch das Misslingen einer Dampfbestimmung direct überzeugte, wo nämlich bei einer Temperatur des Metallbades von 290° leider nur der kleinste Theil der Substanz in Dampfform entwich, der Rest in dem Ballon jedoch, erst nach 4 Tagen theilweise erstarrend, offenbar aus einem Gemenge der 2 Modificationen bestand.

In Salpetersäure lösten sich die Krystalle leicht, die amorphe Modification schwerer, unter anfänglicher Bildung des vorhin erwähnten rothen Harzes; beide gaben Oxalsäure ohne krystallisirbares Zwischenproduct. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erfolgte unter Reduction der Chromsäure Bildung desselben

rothen Harzes, das nicht weiter verändert wurde; dasselbe Product lieferte Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, während Bleihyperoxyd mit Säuren ohne Einwirkung war.

Durch Schmelzen in schwefligsaurem oder Chlorwasserstoff-Gas wurde das erwähnte rothe Harz nicht verändert, eben so wenig jedoch die reinen Krystalle.

Chlor wirkte sehr energisch, im Momente des Daraufströmens schmolz Alles an den Wänden unter so heftiger Reaction, dass *scheinbares Kochen* eintrat; später, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber war, erfolgte die Absorption ruhiger, die anfangs roth gewordene Masse wurde grün und der Verf. unterbrach die Operation, nachdem von 3,114 Gr. angewandter Substanz 1,440 Chlor aufgenommen waren. Für die vollständige Substitution des Wasserstoffes durch Chlor hätte jetzt die Analyse dieses grünen Productes geben müssen:

C = 47,4
H = 4,3;

wäre die Absorption des Chlors jedoch ohne Austritt einer äquivalenten Menge Wasserstoff erfolgt, so hätten erhalten werden müssen:

C = 47,4
H = 5,2,

der Versuch gab aber:

C = 47,22
H = 4,41;

es war demnach der erstere Fall eingetreten.

Von diesem Austritte des Wasserstoffes in Form von Chlorwasserstoff kann der Verf. jedoch *nicht allein* die heftige Reaction im Anfange der Operation herleiten, da jener Process (das Austreten von Cl H nämlich) noch ein paar Stunden in gleicher Weise, doch ganz ruhig fortdauerte; — es scheint demselben vielmehr ein die Lagenveränderung der Elementartheilchen gegen einander beim Uebergange aus dem krystallisirten in den amorphen Zustand charakterisirendes Phänomen zu sein, wie wir diesen Umsetzungsprocess z. B. beim Aldehyd, Chloral, den Cyansäuren etc. erfolgen sehen. Durch die Störung des Gleichgewichtes in einem Massendifferential dieses Körpers in Folge der chemischen Einwirkung des Chlors war so der Anstoss zur allgemeinen Umsetzung gegeben, — die folgenden Antheile Chlor

wirkten nun auf die *amorphe* Modification, und war die Erklärung richtig, so mussten sämmtliche Producte dieser Substitution gleichfalls isomorph, d. h. amorph sein. Der directe Versuch bestätigte diese Voraussetzung vollkommen; die Darstellung der analogen krystallisirbaren Chlorverbindungen gelang dem Verf. nicht, da bei äusserer Abkühlung von vorn herein keine Einwirkung des Chlors erfolgte. Die amorphen Chlorverbindungen waren sämmtlich nicht flüchtig, grünen Harzen ähnlich, aus der alkoholischen Lösung in Wasser getropft, zahllose $\frac{1}{400}'''$ — $\frac{1}{800}'''$ Durchmesser haltende Kügelchen von starkem Lichtbrechungsvermögen in lebhafter Molecülärbewegung zeigend, die selbst nach Wochen keine krystallinische Structur wahrnehmen liessen. Die trockene Destillation dieser Chlorverbindungen gab Salzsäure, verschiedene gasförmige Producte, ein grünes dickflüssiges chlorhaltiges Oel und Kohle im Rückstande. Das bei 220° — 224° bei Destillation dieses Oels für sich Uebergegangene gab bei der Analyse:

$$
\begin{aligned}
C &= 49{,}48 \\
H &= 4{,}85 \\
Cl &= 28{,}80 \\
O &= 16{,}87.
\end{aligned}
$$

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und von wasserfreier SO_3 gab sehr complicirte Producte, in allen Regenbogenfarben spielend, zu deren weiterer Untersuchung es dem Verfasser an Material fehlte. Da diese Substanz einerseits im krystallinischen Zustande dem Laurineen-Campher, andererseits im amorphen den Harzen sich anschliesst, so hält sich der Verf. für berechtigt, eine Formel mit 20 Aeq. Kohle als Basis dafür aufzustellen; die Formel $C_{20}H_{13}O_5$ entspricht vollkommen den gefundenen Zahlen, übereinstimmend mit der Chlorverbindung, deren Analyse der Formel $C_{20}H_{11}Cl_2O_5$ entspricht.

Die Substanz enthielte darnach die Elemente von 2 At. der sogenannten wasserfreien Camphersäure *minus* 1 Aeq. HO, oder ihre Formel ist aus der vieler Harze $= C_{20}H_{16}O_2$ dadurch empirisch ableitbar, dass man 3 Aeq. H durch 3 O vertreten liesse; ob rationell, kann der Verfasser nicht entscheiden, da directe Versuche in dieser Beziehung fehl schlugen, doch scheint es ihm aus eben diesem Grunde unwahrscheinlich.

Bei dieser Gelegenheit machte der Verfasser einige Beobachtungen über *Krystallogenesis*, die ihm für die Theorie der Krystallbildung etc. im Allgemeinen so wichtig scheinen, dass er hier nur die nackten Facta mittheilen, die Folgerungen sich jedoch auf umfassendere Untersuchungen versparen will; es sind folgende:

Löst man eine grössere Quantität dieser Substanz in Alkohol und überlässt sie der freiwilligen Verdunstung, so erhält man *nur Combinationen* (2, 4, 5, 6); *in keinem Falle glückt es z. B., die Primitivform* 1 *zu erhalten.*

Mischt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die, in demselben Moment auf ein Papierfilter gebracht, als Ganzes durchläuft; — bei genauerer mikroskopischer Untersuchung sieht man zahllose $\frac{1}{300}''' - \frac{1}{600}'''$ grosse sphärische, das Licht stark brechende, kleinen Oeltröpfchen sehr ähnliche Körper *in starker Molecülärbewegung.*

Hat man, um rasche Verdunstung zu verhüten, den Tropfen mit einem Glasplättchen bedeckt, so sieht man nach 5—10 Minuten diese Kügelchen an den durch feine Risse, Staubtheilchen etc. uneben gewordenen Stellen des Glases sich gruppenweise sammeln, *die Molecülärbewegung wird schwächer und hört endlich ganz auf.*

Aehnlich den regelmässig geordneten Partien, die sich beim Herumfahren mit dem Magnet unter mit Eisenfeile bestreuten Papierbogen bilden, oder der regelmässigen Vertheilung der Staubtheilchen auf dem mit geladenen Kleistischen Flaschen bezeichneten Elektrophorkuchen, sieht man jetzt die *Kügelchen in den anfangs regellos zusammen gehäuften Massen sich zu regelmässigen Gruppen ordnen*, wie man wohl in Arsenalen die Kugeln aufzustellen pflegt.

Beobachtet man die einzelnen Gruppen genau, so findet man *immer jede in dieser Weise:* $\begin{smallmatrix} & 0 & \\ 0 & & 0 \\ & 0 & \end{smallmatrix}$ *an einander* gelagert.

Die optische Differenz der Zwischenwände verschwindet allmählig, d. h. also, der Durchmesser der sphärischen Oberfläche der einzelnen zusammen getretenen Individuen wird immer grösser und die Gruppe gewinnt das Ansehen *eines schief abgeschnittenen Prisma's, das an sämmtlichen Kanten gleichmässig abgerundet worden.*

Wird endlich der Durchmesser der Einzelindividuen = ∞, d. h. übersehen wir statt der 4 Halbkugeloberflächen *eine* Ebene, so hat der Process sein Ende und *der Krystall steht fertig* da.

Es geht diese Verwandlung mit grosser Schnelligkeit vor sich — mit einem Blick übersieht man alle möglichen Uebergänge, bis in Zeit einiger Minuten alle regellosen Haufen verschwunden und durch zahllose, *sämmtlich die Primitivform* (0P . ∞ P) repräsentirende Krystalle ersetzt worden.

Doch nicht alle in dem milchigen Tropfen schwebende Molecüle sammeln sich so rasch an den bezeichneten Stellen des Glases — viele schwimmen, wenn das Zerfallen in Gruppen — (es erinnert wirklich in mancher Beziehung an das Zerfallen des homogenen Dotters beim Furchungsprocess) — erst begonnen, rasch isolirt in der Flüssigkeit —, *sie zeigen so lange Molecülärbewegung*, *bis sie in eine gewisse Nähe des werdenden Krystalles gelangt* sind.

Ist dieser *schon vollendet*, so findet *keine* Verschmelzung statt, — wenigstens beobachtete der Verfasser unter Hunderten kein Beispiel der Art; — war er noch in der Bildung begriffen, so lagert sich eine gewisse Anzahl Molecüle regelmässig um denselben, *die Primitivform verschwindet und wenige Augenblicke darauf erkennt man deutlich die Configuration einer Combination*, unter denen meist die unter 2 beschriebene 0P. ∞ P. ∞ P. ∞, zuweilen dieselbe mit dem klinodiagonalen Flächenpaar (∞ P ∞) beobachtet wurden. Destillirt man die amorphe Modification mit Wasser, so gehen Oeltröpfchen über, die zu kleinen regelmässigen Krystallen erstarren. Auch diese zeigen sämmtlich eine *Elementarform* (Nr. 3 = 0P. ∞ P ∞. (∞ P ∞), d. h. *sie sind durch Zusammentreten der drei Hauptschnitte der Primitivform entstanden.*

Löst man diese Krystalle auf dem Objectträger in Alkohol und *verlangsamt* die Verdunstung durch Bedecken mit einem zweiten Glasplättchen, so erhält man *Combinationen*, bei *rascher* Verdunstung eine *amorphe* Masse, in der sich allmählig gewisse Puncte der Anziehung, der *Anhäufung der Materie zu regelmässigen*, *anfangs einfachen*, *dann complicirtern Formen* zeigen, Krystalle, wie sie sich nach dem Schmelzen der Substanz im *Erstarrungs*momente bilden.

War der Alkohol wasserhaltig, so erfolgt nach dem Verdunsten dasselbe Phänomen, wie beim Mischen einer alkoholischen Lösung mit Wasser, — nach abgelaufenem Krystallisationsprocess sieht man keinen Krystall der Elementarform 3, sondern, wie bemerkt, anfangs lauter *Primitivformen* 1, dann auf die erwähnte Weise entstandene Combinationen (Nr. 2 und die Mittelformen zwischen 2 und 3).

Der Verfasser glaubt, die Darstellung dieser Erscheinungen so gegeben zu haben, dass sich von selbst manche theoretische Schlüsse über die Erscheinungsformen der Materie im Allgemeinen aufdrängen; — dem Princip streng wissenschaftlicher *Induction* getreu, will er sich jedoch, wie erwähnt, auf nahe liegende Folgerungen hier noch nicht einlassen; sobald ihm eine Anzahl *sicherer Beobachtungen* zu Gebote stehen, hofft er wieder auf diesen Punct zurückzukommen.

XXVIII.

Chemische Untersuchung des am 16. September 1843 in der Nähe des Dorfes Klein-Wenden im Kreise Nordhausen niedergefallenen Meteorsteines.

Von

Rammelsberg.

(A. d. Ber. der Berl. Academie.)

Der Meteorstein von Klein-Wenden gehört zu jener grossen Classe dieser merkwürdigen Körper, welche durch den Gehalt an metallischem nickelhaltigem Eisen charakterisirt sind, während eine andere, minder zahlreiche Classe desselben entbehrt, wohin z. B. die Meteorsteine von Alais, Juvenas, Jonzac, Stannern, Byalistock, Lontalax u. s. w. gehören.

Die Grundmasse des untersuchten Steines erscheint auf den ersten Blick grau; unter der Loupe unterscheidet man aber darin ganz deutlich gelblich-grüne durchscheinende Partien von An-

sehen des *Olivins*, und schwarze, glänzende Körner, dem körnigen *Augit* ganz ähnlich. Krystallisirte Ausscheidungen fehlen, und der Magnetkies erscheint von bräunlicher Farbe.

Hr. Rammelsberg fand das specifische Gewicht des Steines = 3,7006, was ziemlich mit dem des ganz ähnlichen, am 15. April bei Erxleben unweit Magdeburg gefallenen Steines, das nach den Wägungen von Klaproth, Buchholz, Hausmann und Stromeyer 3,60—3,64 beträgt, übereinkommt.

Da die Meteorsteine gleichwie viele unserer terrestrischen Gebirgsmassen Gemenge sind von mehreren Mineralsubstanzen, so erhält die chemische Untersuchung erst dann ihren vollen Werth, wenn sie angiebt, welche diese Mineralien sind und wie viel ihre relative Menge im Steine beträgt. Zu ihrer Trennung von einander müssen mechanische und chemische Mittel gleichzeitig in Anwendung gebracht werden, aber die ersteren können sich da, wo die Gemengtheile so fein vertheilt neben und durch einander liegen, nur auf den Gebrauch des Magnets erstrecken, welchem das Nickeleisen und theilweise auch das Schwefeleisen folgt. Für die weitere Trennung der übrigen Substanzen giebt es nun kein anderes Mittel als Säuren, deren Anwendung sich darauf gründet, dass gewisse Silicate (z. B. Olivin) dadurch unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt werden, während andere (z. B. Augit, Labrador) dem Angriff der Säuren mehr oder minder vollkommen widerstehen. Allein diese Trennungsmethode, wiewohl sie die einzige ist, welche wir in dergleichen Fällen besitzen, liefert keine scharfen Resultate, weil (um bei den drei genannten Mineralien stehen zu bleiben) der Olivin nicht gerade sehr leicht zersetzbar ist, bei weitem weniger wie z. B. die Mehrzahl der Zeolithe, während andererseits, auch wenn man keine sehr concentrirte Säure, keine Siedehitze und keine längere Digestionsdauer anwendet, doch immer ein Theil, namentlich des Labradors, zerlegt wird. Es bleibt daher nichts übrig, als durch Rechnung die Resultate zu corrigiren, indem man dabei von der anderweitig bestimmten Zusammensetzung der in Betracht kommenden Mineralien ausgeht.

Die Analyse wurde im Allgemeinen nach dem Plane ausgeführt, welcher von Berzelius in seiner schönen Arbeit über Meteorsteine vorgezeichnet ist.

Durch Hülfe des Magnets wurden aus dem Steine in zwei Versuchen 18,37 Proc. und 20,34 Proc. magnetische Theile erhalten. Hr. Rammelsberg fand das spec. Gew. derselben = 7,513 und die Analyse gab:

Eisen	88,892
Nickel	10,319
Zinn	0,348
Kupfer	0,212
Schwefel	0,122
Phosphor	0,107
	100,000.

Zieht man 0,328 Schwefeleisen (Magnetkies) ab, so hat der Rest ganz genau die Zusammensetzung des Meteoreisens der Pallasmasse, wie dieselbe von Berzelius bestimmt ist.

Der nicht magnetische Theil zerfiel durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in 48,25 zersetzbare und 51,75 unzersetzbare Silicate.

In den ersteren war aber zugleich die grössere Menge des Schwefeleisens, so wie auch noch etwas Nickeleisen enthalten, welche in Abzug gebracht wurden und wonach der Rest als *Olivin* erscheint, gleichfalls genau von der Zusammensetzung des in der Pallasmasse enthaltenen.

Was den durch die Säure nicht zersetzten Antheil betrifft, so zerlegte ihn die Analyse in 1,15 Chromeisen und 50,6 Silicate. Die letzteren bestanden, nach Abzug von 21,46 Proc. noch unzersetztem Olivin, aus 30,83 Proc. Labrador und 47,35 Proc. Augit.

Schliesslich folgen die Zahlenresulte, wonach 100 Theile Meteorstein bestehen aus:

Nickeleisen	22,904
Chromeisen	1,040
Schwefeleisen	5,615
Olivin	38,014
Labrador	12,732
Augit	19,704
	100,009

und die Zusammensetzung dieser Substanzen folgende ist:

Nickeleisen:	
Eisen	88,980
Nickel	10,351
Zinn	0,349
Kupfer	0,213
Phosphor	0,107
	100,000.

Chromeisenstein:	
Chromoxyd	59,85
Eisenoxydul	27,93
Talkerde	12,22
	100,00.

(Magnetkies) Schwefeleisen:	
Eisen	62,77
Schwefel	37,23
	100,00.

	Olivin:	Augit:
Kieselsäure	39,60	54,64
Talkerde	47,37	23,69
Eisenoxydul	10,72	19,66
Manganoxydul	0,19	—
Kalkerde	2,12	2,01
	100,00.	100,00.

Labrador:	
Kieselsäure	52,81
Thonerde	29,44
Kalkerde	12,46
Kali	2,99
Natron	2,30
	100,00.

Im Ganzen würde der Meteorstein enthalten:

Schwefel	2,09
Phosphor	0,02
Eisen	23,90
Nickel	2,37
Zinn	0,08
Kupfer	0,05
Chromoxyd	0,62
Kieselsäure	33,03
Talkerde	23,64
Eisenoxydul	6,90
Thonerde	3,75
Kalkerde	2,83
Manganoxydul	0,07
Kali	0,38
Natron	0,28
	100,01.

XXIX.
Ueber die Titansäure.

Von
H. Rose.

(Fortsetzung von Bd. XXXII. S. 478.)

2) *Titanit* (*Sphen*).

Bei der Untersuchung dieses Minerals stösst man auf Schwierigkeiten, die besonders in der Trennung der Kieselsäure von der Titansäure, so wie in der unvollständigen Zerlegung vermittelst Säuren bestehen. Die früher angestellten Analysen weichen daher sehr von einander ab.

Behandelt man den Titanit im fein gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure, so wird er durch dieselbe zersetzt. Aber die Zersetzung ist in sofern unvollständig, als die zurückbleibende Kieselsäure sehr bedeutende Mengen von Titansäure und von Kalkerde zurückhält. Kocht man sie mit kohlensaurer Natronauflösung, so bleibt oft mehr als die Hälfte des Gewichts, bisweilen weniger ungelöst zurück. Weit besser gelingt die Zerlegung des Titanits vermittelst concentrirter Schwefelsäure. Der äusserst fein gepulverte Titanit wird in einer Platinschale mit Schwefelsäure übergossen, die mit etwas, ungefähr der Hälfte, Wasser vermischt worden ist. Man dampft unter Umrühren so lange ab, bis die Schwefelsäure anfängt, sich zu verflüchtigen. Es löst sich die Titansäure in der Schwefelsäure auf und auch die Kalkerde wird ziemlich gut von der Kieselsäure geschieden. Nach dem Erkalten wird viel Wasser hinzugesetzt. Die ungelöst bleibende Kieselsäure ist indessen nichts weniger als rein. Giesst man die Flüssigkeit von der Kieselsäure ab, so sieht man, dass dieselbe noch mit einem gelblichen schweren Pulver gemengt ist. Man muss die Behandlung mit Schwefelsäure mehr als fünfmal wiederholen, wenn man eine Kieselsäure erhalten will, die nach der Behandlung mit Wasser weiss erscheint.

Am leichtesten gelingt die Untersuchung des Titanits, wenn man ihn vermittelst der Fluorwasserstoffsäure zersetzt, Art, wie diess auch bei andern kieselsäurehaltigen M schieht. Der Titanit wird im fein gepulverten Z bedeutender Erwärmung durch die Säure zersetzt.

Der Verfasser hat vermittelst Schwefelsäure den licht gelblich-grünen Titanit vom Zillerthale analysirt. Hr. Rosales aus Cadix und Hr. Brooks aus Manchester haben darauf im Laboratorium des Verfassers, ersterer vermittelst Schwefelsäure, letzterer vermittelst Fluorwasserstoffsäure den braunen Titanit von Arendal und von Passau untersucht. Die Untersuchungen stimmen alle überein; sie zeigen, dass der Sauerstoff der Kieselsäure und der der Titansäure gleich sei, und dass der der Kalkerde und des Eisenoxyduls zusammengenommen halb so gross sei als der der Kieselsäure. Die Kalkerde und das Eisenoxydul ersetzen sich einander; je mehr von ersterer im Titanit enthalten ist, desto weniger enthält er Eisenoxydul; immer aber ist der Gehalt an Eisenoxydul nicht sehr bedeutend. Der Titanit vom Zillerthal enthält 1,07 Proc. davon, der von Passau 3,93 Proc. und der von Arendal 5,63 Proc. Die chemische Zusammensetzung des Titanits kann am besten durch die Formel $\dot{C}a_3 \dddot{S}i + \dddot{T}i_3 \dddot{S}i$ ausgedrückt werden.

Der Verfasser knüpfte an diese Untersuchung des Titanits mehrere Bemerkungen über die Zersetzung der kieselsäurehaltigen Mineralien überhaupt.

Wenn ein kieselsäurehaltiges Mineral durch eine Säure, z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, zerlegbar ist und durch dieselbe zersetzt worden ist, so kann die abgeschiedene Kieselsäure oft mehr, oft weniger rein sein. Man pflegt sie auf die Weise auf ihre Reinheit zu prüfen, dass man sie in einer Platinschale längere Zeit mit einem Ueberschusse einer Auflösung von kohlensaurem Natron kocht. Ist die Kieselsäure ganz rein, so löst sie sich vollständig darin auf; im entgegengesetzten Falle bleibt ein unlöslicher Rückstand. Der erste Fall findet fast immer statt, wenn man das Mineral (im Fall dasselbe nicht zu den sehr schwer zersetzbaren gehört) durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt und die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise abgeschieden hat; der letzte Fall ereignet sich aber, wenn man das fein geriebene Mineral unmittelbar durch eine starke Säure zersetzt hat. Man pflegt dann den unlöslichen Rückstand für unzerlegtes Mineral zu halten und die Menge desselben von der angewandten Menge des Minerals abzuziehen.

Die Menge des unlöslichen Rückstandes beträgt bald mehr, bald weniger, und sie kann bei Anwendung derselben Säure ver-

schieden sein. Ist die kieselsäurehaltige Verbindung sehr leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbar und scheidet sich die Kieselsäure als Gallerte aus, so erhält man weniger von jenem Rückstande, wenn man das Pulver mit verdünnter Säure lange reibt, damit spät erst die Gallerte sich bilden kann.

Man ist allgemein der Meinung, und der Verfasser hat früher diese Meinung getheilt, dass, wenn eine kieselsäurehaltige Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure nur theilweise und nicht ganz vollständig zersetzt worden ist, das, was unzersetzt geblieben ist, von der angewandten Verbindung in der Zusammensetzung nicht verschieden ist. Die unvollkommene Zersetzung konnte also entweder nur aus dem Grunde herrühren, dass einige Theile der Verbindung feiner, andere minder fein angewandt wurden, oder auch aus der Ursache, dass die ausgeschiedene Kieselsäure einige Theile des unzersetzten Minerals umhüllt und dadurch gegen die Einwirkung der Säure geschützt habe. Man hat nie geglaubt, dass durch die Behandlung mit Säuren, namentlich mit Chlorwasserstoffsäure, einige Bestandtheile der Verbindung vorzugsweise aufgelöst und andere mehr ungelöst zurückbleiben können.

Mehrere Untersuchungen indessen von den in der kohlensauren Natronlösung unlöslichen Rückständen haben die Ansicht des Verfassers über die Zusammensetzung derselben wesentlich geändert. Allerdings können dieselben bisweilen, wenn man ein zu grobes Pulver angewandt hat, aus unzersetztem Minerale bestehen; in den meisten Fällen aber bestehen sie, namentlich wenn zeolithartige Verbindungen zersetzt worden sind, fast nur aus Kieselsäure mit einer sehr geringen Menge von Basen, mit denselben eine sehr saure Verbindung bildend. Es ist merkwürdig, wie gering die Menge von Basen zu sein braucht, um mit Kieselsäure eine Verbindung zu bilden, die beim Kochen mit kohlensaurer Natronauflösung ganz ungelöst bleibt. Der Rückstand aus zeolithartigen Verbindungen enthält gewöhnlich einige 90 Procent Kieselsäure, bisweilen zwischen 96 und 97 Procent, häufig auch etwas weniger; das Uebrige besteht aus Thonerde und Kalkerde.

Keine kieselsäurehaltigen Verbindungen geben indessen so bedeutende Rückstände, wenn man die ausgeschiedene Kieselsäure derselben mit kohlensaurer Natronauflösung behandelt, wie die, welche Titansäure enthalten, und namentlich die des Titanits, der

freilich schwer durch Säuren zersetzt wird. Diese Rückstände enthalten weniger Kieselerde und mehr Basen als die, welche aus zeolithartigen Verbindungen erhalten worden sind.

Wenn bei der Analyse einer kieselsäurehaltigen Verbindung die Menge des in kohlensaurer Natronauflösung unlöslichen Rückstandes sehr unbedeutend ist, so ist freilich der Fehler nicht sehr gross, wenn man denselben für unzersetztes Mineral hält; man begeht indessen einen weit geringeren Fehler, ihn, wenn man ihn nicht einer eigenen Untersuchung unterwerfen will, für reine Kieselerde zu halten.

Bedeutender hingegen wird der Fehler bei der Untersuchung von Gebirgsarten, welche aus einem Bestandtheil bestehen, der durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, und einem andern, welcher der Einwirkung derselben mehr oder weniger widersteht. Wenn eine solche Gebirgsart im gepulverten Zustande mit einer Säure behandelt worden ist, so besteht der darin unlösliche Rückstand aus dem durch Säure nicht zersetzbaren Bestandtheile und der Kieselsäure des durch die Säure zersetzbaren Bestandtheils. Man pflegt letztere auf die Weise zu trennen, dass man den unlöslichen Rückstand mit kohlensaurer Natronauflösung kocht, wodurch sie aufgelöst wird. Aber gerade hierbei bleibt ein nicht unbedeutender Theil der Kieselsäure mit geringen Mengen von Basen verbunden in der kohlensauren Natronauflösung ungelöst. Wenn man darauf den durch Säuren unzersetzbaren Bestandtheil zur Zersetzung mit kohlensaurem Alkali schmilzt und die Kieselsäure auf die bekannte Weise abscheidet, so beträgt diese aus den angeführten Gründen an Gewicht weit mehr, als in dieser durch Säuren nicht zersetzbaren Verbindung wirklich enthalten ist.

Wird eine kieselsäurehaltige Verbindung durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zersetzt, so erhält man einen beträchtlichen Ueberschuss. Derselbe erfolgt aus der Ursache, dass die Kieselsäure eine Verbindung mit schwefelsaurem Kali bildet, die in Wasser ganz unlöslich ist.

XXX.

Ueber die Natur des (sogenannten) Silbersuperoxyds, ein Beitrag zur Geschichte des Silbers.

Vom

Prof. **Fischer** in Breslau.

Dieser Körper ist nicht, wie Wallquist angiebt, von Brugnatelli, sondern von Ritter entdeckt worden, der zugleich auch seine Natur als ein Superoxyd — er nannte es *Suroxyd* — erkannt und es in einem Schreiben an Richter im J. 1804 mitgetheilt hat. (S. Gehl. neues allgem. Journ. d. Chemie, Bd. III. S. 561.) Brugnatelli führt selbst in den *chemisch-galvanischen Beobachtungen*, die sowohl Gilbert als Gehlen in ihre Zeitschriften für das Jahr 1806 aufgenommen haben, dieses Schreiben Ritter's an. (S. Gilb. Ann. d. Phys. Bd. XXIII. S. 176 und Gehlen's Journ. für Chem. u. Phys. Bd. I. S. 70.)

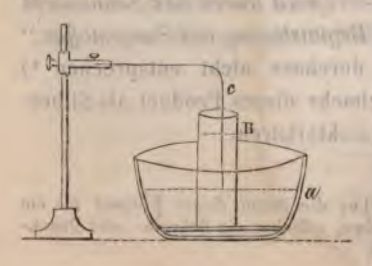
Wenn derselbe die Veränderung, welche zwei Silberdrähte, der Wirkung beider Pole einer galvanischen Säule in reinem Wasser ausgesetzt, erleiden, dahin angiebt, dass am — Draht eine dunkelgraue und schwammige und am + eine schwarze, am Draht fest anhängende Substanz sich darstellt, wovon er die erste als eine Verbindung von metallischem Silber mit Wasser — „ein wirkliches Silberhydrat, kein Silberoxydhydrat" — und die zweite als gewasserstofftes Silber bezeichnete, so kann das letzte unmöglich als Superoxyd gedeutet werden, weil, auch abgesehen, dass *unter diesen Umständen keins gebildet werden kann*, die von ihm angegebenen Eigenschaften: „*etwas auflöslich in Ammoniak*, *nicht auflöslich in Salzsäure*" — ohne Chlorentwickelung und die Bildung von Chlorsilber, wie es Ritter bereits aufgestellt, zu erwähnen, — „*wird durch das Sonnenlicht nicht reducirt*, *wohl aber durch Begünstigung des Sauerstoffes*," der Natur dieses Superoxyds durchaus nicht entsprechen *) (s. Gehlen a. a. O. S. 75), vielmehr dieses Product als Silberoxyd, oder richtiger, Oxydul charakterisiren.

*) Nach Wallquist soll Ritter die Natur dieses Körpers als ein Superoxyd erst im J. 1814 erkannt haben, offenbar ein Schreib- oder Druckfehler, da Ritter *1810 gestorben* ist.

Darstellung.

Wie leicht dieser Körper aus der Auflösung des salpetersauren — und schwefelsauren — Silberoxyds, selbst durch sehr schwache galvanische Elektricität dargestellt werden kann, aber nicht auf chemischem Wege, habe ich bereits vor langer Zeit angegeben. (S. dies. Journ. Bd. XXXII. S. 108.) Dennoch hat es seine Schwierigkeit, sich eine bedeutende Menge davon zu bereiten, weil erstens das reducirte Silber, welches sich in eben dem Verhältniss am negativen Pol darstellt, wie das Superoxyd am positiven, vermittelst seiner Krystallisation, besonders als nadelförmige oder fasrige Dendriten, sich leicht so fortpflanzt, dass es das Superoxyd erreicht, wodurch dieses nicht nur mit metallischem Silber verunreinigt, sondern ebenfalls reducirt wird; — und weil zweitens die an beiden Polen frei werdende Salpetersäure — oder Schwefelsäure — das Superoxyd wieder auflöst. Um das letztere zu vermeiden, muss die zersetzte saure Silberauflösung von Zeit zu Zeit mit einer frischen neutralen umgetauscht werden, sobald nämlich dieser Moment des Wiederauflösens eingetreten ist, und dieses ist leicht durch die Farbe wahrzunehmen, welche die Flüssigkeit am +Pol zeigt; bei einer geringen Menge des aufgelösten Superoxyds wird sie röthlich, bei einer grösseren Menge braun. Zur Vermeidung des ersteren Uebelstandes muss die Einrichtung getroffen werden, dass das reducirte Silber in körnigen und nicht in faserigen Krystallen anschiesst, was durch Anwendung einer concentrirten Silberauflösung bewirkt wird, oder dass der —Pol als eine grosse Metallfläche auf die Silberauflösung einwirkt. Das sicherste Mittel aber ist, die Silberdendriten, wenn sie in der Richtung fortwachsen, dass sie in die Sphäre des +Pol zu kommen drohen, von dem — Pol abzustossen.

Nach beistehender Zeichnung habe ich den Apparat zur Darstellung eingerichtet.



In einer Platinschale *a* steht ein Berliner Thoncylinder *b* — wie solche zu den Grove'schen Batterien angewandt werden — auf einer Glasplatte. In *a* und *b* wird die Silberauflösung bis zu einer beliebigen Höhe gegossen und in diese

Silberauflösung in *b* ein dicker Platindraht *c* so gehalten, dass er weder den Boden noch die Wände der Zelle berührt. Die Platinschale und der Draht werden mit den beiden Polen der galvanischen Batterie verbunden, und zwar je nachdem das Superoxyd in grossen Krystallen oder in kleinen pulverförmigen dargestellt werden soll, wird der Draht oder die Schale mit dem + Pol in Berührung gesetzt. Natürlich findet ein Gleiches bei der Reduction des Silbers am —Pol statt. Am Drahte bilden sich schöne grosse, an der Schale kleine Krystalle. Da nun im ersten Falle die Krystalle bald so fortwachsen, dass sie die Wände der Thonzelle erreichen, diese durchdringen und zu dem Superoxyd in der Schale gelangen können, so müssen sie öfters von dem —Draht abgestossen werden, daher man sich nicht zu lange von dem Apparat entfernen darf, was hingegen, wenn die Schale den —Pol darstellt, in dem Falle wohl geschehen kann, wenn die Silberauflösung concentrirt angewandt worden ist, weil dann das reducirte Silber, obgleich in kleinen, doch in körnigen Krystallen anschiesst, die lange Zeit nach allen Dimensionen wachsen und erst dann, wenn ein bestimmter Grad der Verdünnung eingetreten ist, in faserige Dendriten übergehen, von denen ebenfalls das Durchdringen der Thonzelle zu befürchten ist*). Dass, so wie die Concentration der Auflösung, auch die Mächtigkeit der galvanischen Säule von grossem Einflusse auf die Darstellung dieses Körpers ist, ist leicht einzusehen, indem mit der Wirksamkeit der Säule auch die Menge des in einer bestimmten Zeit sich ausscheidenden Superoxyds zunimmt. Aber da in eben dem Verhältnisse das reducirte Silber abgeschieden wird und folglich das Fortwachsen der Dendriten zu dem +Pol, so wie durch die zunehmende Menge der freien Säure das Wiederauflösen des dargestellten Superoxyds zu besorgen ist, so ist es nicht vortheilhaft, eine sehr starke Säule und eben so wenig eine sehr gesättigte Auflösung des salpetersauren Silberoxyds anzuwenden. Bei einer Bunsen'schen Kohlenzink-Batterie von 4 Elementen und der Auflösung

---

*) Es verdient bemerkt zu werden, dass, während die feinsten Silberdendriten unter den angegebenen Umständen die Thonzelle — so wie Papier, thierische Blase u. s. w. — durchdringen, die Krystalle des Superoxyds, wenn sie verbunden mit dem + Pol die Wand der Zelle berühren, nur fest anwachsen, ohne sie zu durchdringen, was wohl in der verschiedenen Krystallisation des Superoxyds und des Metalles und in der überwiegenden Wirkung und Ausdehnung des —Pol seinen Grund haben mag.

von 1 salpetersaurem Silberoxyd in 8 bis 10 Wasser, deren ich mich gewöhnlich bediente, habe ich in weniger als einer Stunde 1 bis 2 Grm. dieses Superoxyds erhalten. Sehr gering hingegen war die Ausbeute beim schwefelsauren Silberoxyd, da die gesättigte Auflösung nur $\frac{1}{150}$ des Salzes enthält und das ausgeschiedene Superoxyd sehr leicht in der freien Schwefelsäure auflöslich ist.

Reinigung.

Wie jeder feste Körper mehr oder weniger von der Flüssigkeit enthält, aus welcher er dargestellt worden ist, so ist nothwendig mit diesem Superoxyd in dem einen Falle schwefelsaures und in dem andern salpetersaures Silberoxyd *mechanisch* verbunden, von dem es durch Waschen mit Wasser gereinigt werden muss. Da es aber zugleich, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, ein solches Salz als einen *wesentlichen* Bestandtheil enthält — das eine ist aus dem eigentlichen Superoxyd und schwefelsaurem und das andere aus Superoxyd und salpetersaurem Silberoxyd zusammengesetzt, daher ich es der Kürze wegen schwefelsaures und salpetersaures Superoxyd nennen werde — und das Wasser zersetzend auf diesen Körper einwirkt, indem es, Silbersalz und Sauerstoff entwickelnd, auch Oxyd auflöst; so hat es mir bis jetzt nicht glücken wollen, den Punct genau auszumitteln, bis zu welchem das Aussüssen fortgesetzt werden muss, um alles mechanisch anhaftende Salz wegzunehmen, ohne das chemisch verbundene zugleich mit aufzulösen. Der Weingeist wirkt eben so wie das Wasser auf diesen Körper und ist daher auch nicht geeignet, um diesen Punct des Aussüssens anzugeben *).

Eigenschaften.

Die Krystallisation als reguläres Octaëder **), die stahlgraue Farbe und der Metallglanz sind wie von Ritter so auch von allen, die es später dargestellt haben, beobachtet worden.

*) Ein Mittel, um das Präparat zu prüfen, ob es von allem mechanisch verbundenen Silbersalz gereinigt worden ist, gewährt zwar eine gesättigte Kochsalzauflösung, indem sie unmittelbar auf das gereinigte nicht einwirkt, da sie hingegen bei der geringsten Menge des mechanisch gegenwärtigen Silbersalzes sofort Chlorsilber bildet.

Aber es ist kein Mittel, um gewiss zu sein, dass beim Aussüssen nicht bereits Zersetzung und Auflösung des chemisch enthaltenen Silbersalzes stattgefunden hat.

**) So wie die übrigen Eigenschaften bei beiden Präparaten, dem salpetersauren und schwefelsauren Superoxyd, gleich sind, so auch die Krystal-

Verhalten zur Wärme.

Das bei der herrschenden Temperatur von 15—20° Getrocknete, der Wärme von 100° so lange ausgesetzt, als noch eine Gewichtsdifferenz wahrzunehmen ist, was auch bei kleinen Quantitäten mehrere Stunden erfordert — erleidet einen constanten Gewichtsverlust von 2,45 bis 2,51 Procent, wobei die Krystalle an Glanz verlieren und eine dunklere Farbe annehmen, was, beiläufig bemerkt, darthut, dass dieser Gewichtsverlust vom Krystallisations- oder Hydratwasser herrührt.

Das früher von mir angegebene schwache Verpuffen und Zerfallen zu Pulver beim Erhitzen findet nur bei dem lufttrockenen, aber nicht bei dem bei 100° getrockneten statt und ist daher die Wirkung des entweichenden Krystallisationswassers.

Bei 150 bis 200° erfolgt Zersetzung, dergestalt, dass Sauerstoff entwickelt und das Superoxyd in Oxyd verwandelt wird, während der Bestandtheil salpetersaures, oder schwefelsaures Silberoxyd unverändert bleibt. Die vollkommene Verwandlung des Superoxyds in Oxyd beweist das Verhalten zur Salzsäure, indem sich kein Chlor entwickelt, und den unveränderten Gehalt an Salpetersäure zeigt die entwickelte Luft (Sauerstoff), indem sie farb- und geruchlos ist. Eine weitere Zersetzung findet auch bei 300° noch nicht statt. Beim Schmelzpunct des Bleies jedoch wird eine geringe Menge des salpetersauren Salzes zersetzt — in salpetrigsaures verwandelt — und eine geringe Menge Oxyd reducirt, wie denn auch das Oxyd und das salpetersaure Silber jedes für sich bei dieser Temperatur nur zum kleinsten Theil zersetzt werden.

Erst bei einem weit höhern Grad von Hitze, fast Glühhitze, findet die vollständige Zersetzung statt, das Oxyd wird — zuerst — reducirt, das salpetersaure Salz schmilzt, entwickelt salpetrige Säure — durch die Farbe und den Geruch der entwickelten Dämpfe,

lisation, die ich früher der Kleinheit wegen beim schwefelsauren nicht wahrgenommen habe; die Krystalle sind aber auch unter den günstigsten Umständen, d. h. am Draht als + Pol dargestellt, so klein, dass sie nur bei starker Vergrösserung zu erkennen sind, während das salpetersaure Superoxyd unter allen Umständen auch dem unbewaffneten Auge deutlich diese Krystallisation zeigt. Bei dem angegebenen Apparate erhält man am + Draht Krystalle von ½ bis 1 Linie und darüber Seite, und indem sich die Octaëder nach einer Hauptaxe über einander gruppiren, bilden sie 4seitige Pyramiden von 1—2 Zoll Länge.

so wie durch das Röthen des diesen Dämpfen ausgesetzten feuchten Lakmuspapiers auch bei der geringsten Menge leicht zu erkennen — und hinterlässt bei hinreichender und langdauernder Hitze ebenfalls wie das Oxyd metallisches Silber als Rückstand. Das schwefelsaure Superoxyd zeigt, die gefärbten Dämpfe, den Geruch etc. ausgenommen, ein gleiches Verhalten, nur kann bei einer geringen Menge das Schmelzen nicht so deutlich wahrgenommen werden wie beim salpetersauren, auch scheint es zur vollständigen Zersetzung noch einen höhern Grad von Hitze als das letztere zu erfordern. Dass die Zersetzung vollständig war und folglich der Rückstand nur metallisches Silber ist, zeigt das Wasser, welches, mit dem Rückstande gekocht, keine Reaction mit Salzsäure hervorbringt, oder, wenn das angewandte schwefelsaures Superoxyd war und der Rückstand in Salpetersäure aufgelöst worden ist, dass diese Auflösung nicht auf Barytsalz einwirkt, da hingegen, wie es sich von selbst versteht, bei nicht vollständiger Zersetzung der obgleich ganz metallisch aussehende Rückstand unter den angegebenen Umständen reagirt.

Verhalten zum Wasser.

Wie bereits angegeben, wirkt das Wasser zersetzend ein, indem es eine geringe Menge Silbersalz und unter Entwickelung von Sauerstoff auch Oxyd auflöst, so dass selbst nach langer Einwirkung einer grossen Menge Wasser das ungelöst Gebliebene immer noch aus Superoxyd und Silbersalz zusammengesetzt ist, nur nach den verschiedenen Umständen, unter welchen das Wasser eingewirkt hat, wie Temperatur, Zeit etc., in verschiedenen Verhältnissen. Dieses ist sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als beim Siedepunct des Wassers der Fall, obgleich mit der erhöhten Temperatur auch die Menge des Aufgelösten zunimmt *). Zum Beweise dieses Verhaltens und dass namentlich das Silbersalz, salpetersaures oder schwefelsaures, ein wesentlicher Bestandtheil

*) Auch von dem durch's Erhitzen bis zu 150—200° in Oxyd Verwandelten löst kaltes Wasser ebenfalls nur geringe Mengen von Silbersalz und Oxyd auf, obgleich von dem ersteren mehr, als es bei dem Unzersetzten der Fall ist. Ein Beweis, dass auch dieser zersetzte Körper die beiden Bestandtheile, Oxyd und Silbersalz, nicht blos mechanisch, sondern chemisch verbunden enthält. Kochendes Wasser hingegen löst aus diesem Zersetzten leicht und verhältnissmässig in grösserer Menge das Silbersalz auf, so dass bei fortgesetzter Einwirkung es hier wohl zu erlangen wäre, den ungelösten *Rückstand als* blosses Oxyd, ohne Silbersalz, zu erhalten.

dieses Körpers ist, führe ich aus einer grossen Anzahl Versuche, die ich hierüber angestellt habe, folgende an. Zu diesen Versuchen wurde dieser Körper, in einer Reibschale mit Wasser zerrieben, auf ein Filter gebracht und so lange ausgesüsst, bis das durchfiltrirte Wasser nur sehr schwach reagirte und *diese Reaction bei fortgesetztem Aussüssen sich nicht verminderte.*

1. Ein Theil salpetersaures Superoxyd wurde mit 2500 Theilen Wasser in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln 4 Tage lang digerirt; das durchfiltrirte Wasser reagirte stärker als das letzte Aussüsswasser auf Salzsäure. Dabei hatte sich ungefähr $\frac{1}{4}$ aufgelöst, der ungelöst gebliebene Theil — $\frac{3}{4}$ des Angewandten — zeigte unverändert das angegebene Verhalten beim Erhitzen, es schmolz und entwickelte salpetrige Säure in grosser Menge.
2. Ein Theil schwefelsaures wurde auf einem Filter zuerst mit 9000 Theilen und dann 3 mal mit 3000 Theilen Wasser ausgesüsst. Die ersten 3000 Theile Aussüsswasser wirkten auf salpetersaure Baryterde, wie die vorher durchfiltrirten 9000 Theile, die zweiten reagirten etwas schwächer und die letzten etwas stärker*). Das Ungelöste, ungefähr $\frac{2}{3}$ des Angewandten, in Salpetersäure aufgelöst, reagirte sehr stark auf das Barytsalz.
3. Ein Theil salpetersaures wurde 12 mal, jedesmal mit mehr als 100 Theilen Wasser, gekocht und die einzelnen Portionen des durchfiltrirten Wassers mit Salzsäure vermischt. Die Reaction war bei den ersten Portionen stark, nahm bis zur 8. allmählig ab, von wo sie gleichmässig schwach war. Der Rückstand verhielt sich wie der in Versuch 1.
4. Dasselbe wurde in einer verschlossenen Flasche mit 1000 Theilen Wasser 12 Stunden lang digerirt und dieses 3mal wiederholt. Alle 3 Portionen Wasser reagirten gleich schwach, und das Ungelöste — es hatten sich nur 6 Procent aufgelöst — verhielt sich ebenfalls unverändert beim Erhitzen.

---

*) Die Erscheinung, dass das spätere Aussüsswasser stärker als das frühere wirkt, findet nicht selten statt. Sie rührt von verschiedenen Umständen her, so z. B. wenn das Aussüssröhrchen das eine Mal tiefer als das andere Mal im Filter stand, wodurch die Wassersäule auf dem Filter eine verschiedene Höhe hatte, oder wenn bei verschiedenen Filtern das Wasser in dem einen rascher als in dem andern durchfloss, oder wenn eine verschiedene Temperatur stattgefunden u. s. w.

5. Ein Theil schwefelsaures wurde in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln mit 10000 Theilen Wasser digerirt, das Wasser abgegossen, der Rückstand in Salpetersäure aufgelöst und zu dieser Auflösung so viel Wasser hinzugethan, dass sie ebenfalls 10000 Theile betrug. Sowohl das Wasser als diese Auflösung reagirten auf Barytsalz, aber die letztere etwas stärker.
6. Verschieden von diesem ist das Verhalten des bis 200° erhitzten. Das salpetersaure wurde mit 80 Theilen Wasser gekocht. Die Auflösung zeigte eine sehr starke Reaction, sowohl mit Salzsäure als mit Barytwasser *), und der Rückstand entwickelte beim starken Erhitzen nur sehr wenig salpetrige Säure.

Diese Versuche beweisen vollständig, dass dieser Körper neben dem Superoxyd das Silbersalz, aus welchem er dargestellt worden ist, als einen wesentlichen Bestandtheil enthält.

Quantitatives Verhältniss der Bestandtheile des salpetersauren Superoxyds.

Es war vorauszusehen, dass bei dem angegebenen Verhalten des Wassers, d. h. je mehr oder weniger zersetzend es eingewirkt, das Superoxyd die beiden Bestandtheile in einem verschiedenen Verhältniss enthalten und folglich das Resultat der Analyse mehr oder weniger abweichend ausfallen wird, und so war auch in der That das erhaltene Verhältniss der Bestandtheile vieler Analysen, die ich und Andere damit vorgenommen haben, wenig übereinstimmend. Nur bei 2 Versuchen war das Resultat wenig abweichend.

Der Gang der Untersuchung war folgender:

1. Der gesammte Silbergehalt, d. h. der des eigentlichen Superoxyds und des salpetersauren Oxyds wurde durch das Gewicht des gebildeten Chlorsilbers bestimmt, und zu diesem Behufe der Körper in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und Salzsäure hinzugethan. (Bei blosser Anwendung von Salzsäure kann leicht ein Theil der Einwirkung der Salzsäure entgehen und unzersetzt bleiben, indem er in Chlorsilber eingehüllt wird.)

---

*) Das erste zeigt die Auflösung des Silberoxyds, sowohl das freie als das mit einer Säure verbundene, das zweite aber nur das letztere an.

Das Chlorsilber betrug, als das Mittel der zwei nicht sehr abweichenden Resultate, 104 auf 100, was 78,9 Metall entspricht.

2. Zur Bestimmung des salpetersauren Silberoxyds löste ich einen anderen Theil in verdünnter Schwefelsäure und einer hinreichenden Menge Wasser auf, versetzte diese Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd — und der ausgeschiedenen Salpetersäure — mit Barytwasser im Ueberschusse. Die Flüssigkeit, von dem gebildeten Niederschlag — Silberoxyd und schwefelsaurer Baryterde — abfiltrirt *), wird dann, wie bekannt, verdampft und aus dem Gewicht des daraus gefällten schwefelsauren Baryts das salpetersaure Silberoxyd erhalten. Dieses betrug 24,4—24,8 Procent oder an Salpetersäure 7,9.
3. Den gesammten Sauerstoffgehalt, d. h. des Superoxyds und des Oxyds des salpetersauren Salzes, zeigt die Gewichtsdifferenz an, welche zwischen dem angewandten Körper und dem erhaltenen Gewicht des (gesammten) Metalles zusammt dem Gewichte der Salpetersäure des Silbersalzes sich ergiebt und = 10,5 ist. Ausser dieser indirecten Bestimmung des gesammten Sauerstoffgehalts wurde noch der des (blossen) Superoxyds dadurch bestimmt, dass, wie angegeben, der bei 100° vollkommen von Wasser befreite Körper einer Temperatur von 150—200° ausgesetzt worden ist. Der Gewichtsverlust war dann 4,5—4,7.
4. Endlich war der Gewichtsverlust bei 100° wenig abweichend, bei vielen Versuchen = 2,5, als der Gehalt des Krystallisationswassers.

Aus diesen erhaltenen Gewichtsverhältnissen ergiebt sich ziemlich genau die Formel $\dot{A}g\, \ddot{\ddot{N}} + 4\, Ag\, O_2 + Aq_2$.

Analog diesem ist wohl auch das schwefelsaure Superoxyd zusammengesetzt, nämlich aus 1 Mgw. schwefelsaurem Silberoxyd und 4 Mgw. Superoxyd, was ich jedoch noch nicht untersucht habe,

---

*) Dieses Abfiltriren muss bald vorgenommen werden, weil sonst das abgeschiedene Silberoxyd, durch die Mitwirkung der Kohlensäure der Luft, zersetzend auf die aufgelöste salpetersaure Baryterde einwirkt. Daher findet man, dass nach einiger Zeit, ungeachtet des Ueberschusses an Barytwasser, die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt — was ohne Silberoxyd zwar ebenfalls, aber erst nach sehr langer Zeit der Fall ist — und dass durch Barytwasser von Neuem Silberoxyd daraus gefällt wird. Natürlich findet dasselbe auch statt, wenn unmittelbar eine verdünnte Auflösung salpetersaurer Baryterde mit frisch gefälltem Silberoxyd in offenen Gefässen in Berührung bleibt.

theils der geringen Quantität wegen, welche ich mir bis jetzt davon habe bereiten können, besonders aber der Wirkung des Wassers wegen, die es hier noch unsicherer als beim salpetersauren macht, den Punct zu bestimmen, bis zu welchem das Aussüssen fortgesetzt werden muss.

Was die Analyse von Wallquist betrifft, so kann ich dem Angegebenen zufolge die *Möglichkeit* nicht in Abrede stellen, dass durch besonders günstige Umstände — bei einem bestimmten Verhältniss des Wassers, angemessener Zeit, Temperatur und dergl. — das Wasser diese Verbindung dergestalt zu zersetzen im Stande sei, um *alles* Silbersalz aufzulösen und blosses Superoxyd zurückzulassen; aber, davon abgesehen, dass ein solcher Rückstand ganz und gar nicht mehr dieser eigenthümliche, besonders charakteristische Körper wäre, wie er durch galvanische Einwirkung aus der Auflösung des Silbersalzes erhalten wird, so würde es nur dann dargethan worden sein, dass Wallquist dieses (blosse) Superoxyd analysirt hat, wenn zugleich die entwickelte Luft und der Rückstand näher untersucht und zwar als reine Sauerstoffluft — ohne Stickstoff — und dieser als reines Silber — ohne salpetersaures oder salpetrigsaures Silberoxyd — befunden worden wäre.

XXXI.

Bemerkungen über den Zuckergehalt der sogenannten sibirischen Runkelrübe.

Von

R. Hermann.

In landwirthschaftlichen Zeitschriften ist häufig von einer besonderen Art von Runkelrübe die Rede gewesen, deren Samen ein Hr. Linberger in Pesth von mir erhalten haben will. Diese Runkelrübe soll aus Sibirien stammen, viel zuckerreicher sein als die schlesische und sich dadurch auszeichnen, dass sie tellerförmig über der Erde wächst, weshalb sie auch eines weniger tief bearbeiteten Bodens bedürfe. In diesen Angaben ist Irrthum und Wahrheit enthalten.

Zuvörderst muss ich bemerken, dass weder Herr Linberger noch irgend Jemand Mittheilungen von mir über diesen Gegenstand erhalten hat. Die Existenz jener Rübe ist mir sogar erst durch jene Anpreisungen bekannt geworden. Um sie näher kennen zu lernen, wurde sie aus Samen, die Herr v. Reichenbach in Wien die Güte hatte zu schicken, gezogen. Jetzt erst erkannte man, dass es eine Art von Runkelrübe sei, die zwar nicht in Sibirien, aber doch in Gross-Russland in manchen Gegenden unter dem Namen der *runden* oder der *platten* Runkelrübe angebaut wird, aber *nicht* zur *Zuckerfabrication*, sondern zu *Viehfutter*. Sehr achtbare Landwirthe haben mir gesagt, dass sie es für vortheilhafter gefunden hätten, zu Viehfutter platte Runkelrüben zu bauen als andere Sorten, weil sie sich mit einem weniger guten und weniger sorgfältig bearbeiteten Boden begnügten und dabei doch ein eben so nahrhaftes Futter abgäben. Dagegen seien sie zur Zuckerfabrication weniger geeignet als die weissen schlesischen Rüben, indem sie weniger Zucker enthielten.

Um letztere Angabe zu prüfen, habe ich den Zuckergehalt beider hier in Moskau gezogener Rübensorten auf die von mir schon vor vielen Jahren angegebene Weise, durch Gährung, bestimmt.

Weisse schlesische Rüben gaben:

Bei einem Gewichte der Wurzel von	6	Unzen	=	11,4	% Zucker.
- - - - - - -	13	-	=	9,43	-
- - - - - - -	23	-	=	9,55	-
- - - - - - -	45	-	=	7,43	-

Die gelbe platte Rübe gab dagegen:

Bei einem Gewichte der Wurzel von	16	Unzen	=	5,86	% Zucker.
- - - - - - -	40	-	=	5,10	-

Man sieht also, dass die platte Rübe viel weniger Zucker enthält als die schlesische. Ich glaube mich nicht zu irren, wenn ich das Verhältniss beider Rübensorten in runden Zahlen = 2:3 setze.

XXXII.

Ueber den Ursprung des Purree.

(Vgl. S. 190 d. Heftes.)

Hr. W. Batka zu Prag, welcher das Purree bei mir sah, erkannte darin eine Waare wieder, die er schon 1829 in London kennen gelernt hatte. Er theilte mir darüber Folgendes mit.

„Die Farbe Purree, welche ich im Jahre 1829 unter den *unrated goods* im Ostindischen Hause in London kennen lernte, ist das Product des Urins der Kameele, welche in Indien mit den Früchten der *Mangostana mangifer. L.* gefüttert werden. Es setzt sich im Harn dieser Thiere als gelbes Sediment ab, welches nach dem Abgiessen der Flüssigkeit getrocknet und als Malerfarbe verwendet wird. Mehrere Mäkler in London hielten es für ein Operment, wogegen jedoch schon sein specifisches Gewicht und noch mehr eine einfache Löthrohrprobe sprach, die ich damit vornahm und wobei es mit einem sehr hässlichen Geruch zu Asche verbrannte. Magnesia fand ich in dem von mir untersuchten Purree nicht, daher glaube ich, dass es mit dieser in Madras, wo Magnesit häufig vorkommt, absichtlich verfälscht und dann in den Handel gebracht wird. Das Pigment mehrerer Mangostanen ist dem Gummi-Guttae sehr ähnlich, und es wächst in Ceylon eine Gattung (wenn ich nicht irre) *M. cambogioïdes*, welche einen dieser Waare ähnlichen Saft liefert.“

Eine weitere Notiz über das Purree erhielt ich durch die Vermittelung der Herren Brückner, Lampe et Comp. hier. Ein Londoner Correspondent theilte ihnen Folgendes mit.

„Auf Ihre Anfrage über *Jaune indien* können wir erwiedern, dass hier, freilich sehr selten, aber mitunter, der Stoff unter dem Namen „*Purree*“ (Kameelharn) von Afrika und Ostindien zugeführt wird. Wir besitzen zufällig eine Probe von früher und begleiten anhängend ein Stückchen davon. Der Preis ist etwa 4—5 Shilling, doch wenn Sie davon zu haben wünschen, bitten wir uns an kein Limit zu binden, da der Artikel kaum alle Jahre einmal vorkommt und dann die Fabricanten leicht den Preis treiben könnten. Es ist in Form von runden, etwa apfelförmigen Knollen.“

Nach der mir mündlich gemachten Mittheilung eines Reisen-
en, welcher Ostindien in früheren Jahren selbst besucht hat, ist
as Purree dort eine häufig angewandte Anstrichfarbe, die nicht
n hohem Werthe steht. Vor längeren Jahren soll eine Partie
avon zuerst nach Marseille gekommen sein, wo sie aber keinen
Käufer fand.

Bemerken will ich noch, dass ich so eben eine grössere
artie Purree von London erhalten habe, die vollkommen mit
en übrigen drei Proben, die ich bis jetzt zu sehen Gelegenheit
atte, übereinstimmt. Es ist schwer zu glauben, dass der in
len dreien vorkommende Magnesiagehalt etwas Zufälliges sein
ollte. Alle vier Proben zeigen auch unter dem Mikroskope das
leiche Ansehen.

E.

XXXIII.

Ueber das Idryl.

(Götting. gel. Anzeigen. 169. Stück. Den 21. October 1844.)

Der königl. Societät der Wissenschaften sind am 7. d. M. von
em Prof. Wöhler die Resultate einer Untersuchung über einen
n academischen Laboratorium von Hrn. Bödeker entdeckten
euen organischen Stoff, das *Idryl*, vorgelegt worden.

Zu Idria in Illyrien versuchte man vor einigen Jahren, ein
eues Verfahren der Quecksilber-Gewinnung anzuwenden; man
ekam dabei aus den bituminösen Erzen als Nebenproduct eine
nit Quecksilberkugeln vermischte schwarze, weiche Masse, von
er dem Prof. Wöhler eine Portion, unter dem dort üblichen
amen *Stupp*, von Hrn. A. Löwe in Wien mitgetheilt wurde.
a diese Quecksilbererze das von Dumas entdeckte Idrialin ent-
alten, so lag die Vermuthung nahe, dass auch der Stupp diesen
eltenen Körper enthalten werde. Allein Hr. Bödeker, der
ierüber Versuche anstellte, fand bald, dass diess nicht der Fall
war, sondern dass jenes Destillationsproduct statt dessen einen

neuen Körper enthielt, der durch die Beziehung, in der er seiner Zusammensetzung und Entstehung nach zu dem Idrialin steht, von Merkwürdigkeit ist. Er ist ein organischer Kohlenwasserstoff, so zusammengesetzt, dass er als das Radical vom Idrialin betrachtet werden kann. Hierauf bezieht sich der dafür gewählte Name *Idryl.*

Das Idryl wurde auf die Weise aus dem Stupp ausgezogen, dass dieser wiederholt mit Alkohol ausgekocht und die nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückbleibende weiche, braune Masse, das noch unreine Idryl, in concentrirter, siedend heisser Essigsäure aufgelöst und daraus krystallisirt erhalten wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es vollkommen rein erhalten.

Das Idryl stellt eine aus feinen Krystallblättchen bestehende, sehr lockere, schimmernde Masse dar, die nicht ganz farblos ist, sondern stets einen Schiller in's Gelbgrüne zeigt. Es hat einen kaum bemerkbaren Geruch und Geschmack. Es schmilzt bei 86° C. zu einem klaren, blassgelben Liquidum und erstarrt bei 79° zu einer concentrisch strahligen, undurchsichtigen, fast farblosen Masse. Weiter erhitzt, sublimirt es sich leicht und vollständig in Form eines äusserst feinen und lockeren Staubes, bestehend aus zarten Blättchen, die ausgezeichnet schön irisiren.

In Alkohol, Aether, Terpentinöl, Essigsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur wenig, bei Siedehitze aber so leicht, dass die gesättigten Lösungen in den drei ersteren beim Erkalten erstarren. Eine sehr geringe Menge ist hinreichend, die Lösung schön blaulich irisirend zu machen, ähnlich einer sauren Lösung von schwefelsaurem Chinin. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur goldgelb; erwärmt, löst sie es reichlich auf zu einer tief grüngelben Flüssigkeit, die sich mit Wasser klar mischen lässt. Erst beim stärkeren Erhitzen entwickelt sich schweflige Säure. Auch diese Lösungen schillern stark blaulich. Dieses Verhalten zu Schwefelsäure und sein niedriger Schmelzpunct unterscheiden das Idryl wesentlich vom Idrialin, das von Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe aufgelöst wird und dessen Schmelzpunct jedenfalls über 156° liegt, daher es auch nicht, wie das Idryl, in heissem Terpentinöl schmelzbar ist. Auch lässt sich das Idrialin selbst in

nem Strome von Kohlensäuregas nicht unzersetzt sublimiren; ır ein kleiner Theil entgeht dabei der Zersetzung. Eben so stimmt unterscheidet sich das Idryl vom Chrysen, das eine elbe Farbe hat, erst bei 230° schmilzt und in Alkohol ganz unslich ist.

Die Analysen des Idryls wurden mit Kupferoxyd gemacht, auf e Art, dass es, in einem länglichen Platingefäss geschmolzen, in s Verbrennungsrohr eingebracht und die Verbrennung zuletzt it Anwendung von reinem Sauerstoffgas bewirkt wurde.

Als Mittelzahlen von zwei gut übereinstimmenden Analysen urden für seine Zusammensetzung erhalten:

		Berechnet nach C_3H.
Kohlenstoff	94,568	94,75
Wasserstoff	5,459	5,25.

C_3H ist aber merkwürdiger Weise die relative Aequivalentısammensetzung, die von Dumas für das Idrialin, von Lauent ausserdem für das Chrysen angegeben worden ist. Diess ıb Veranlassung, zunächst das Idrialin einer neuen Analyse zu ıterwerfen, um so mehr, als Dumas selbst die Richtigkeit der nzigen, von ihm angestellten Analyse bezweifelt (*Traité T. V.* 651).

Das Idrialin wurde hierzu nach dem Verfahren von Dumas ıs Idrialit dargestellt und durch Umkrystallisiren theils aus reiem Terpentinöl, theils aus einem Gemische desselben mit Alkool, theils aus Aceton gereinigt. Nach dem Auspressen bildete s eine schön perlfarbene, glänzende Masse, frei von Quecksilber.

Als Mittel von 4 sehr nahe übereinstimmenden Analysen urde folgende Zusammensetzung erhalten:

		Berechnet nach $C_{42}H_{14}O$.
Kohlenstoff	91,828	91,990
Wasserstoff	5,299	5,094
Sauerstoff	2,873	2,916.

Das Idrialin ist also nicht ein blosser Kohlenwasserstoff, sonlern enthält unzweifelhaft Sauerstoff. Aber Kohlenstoff und Wasserstoff sind in der That darin in demselben relativen Ver-

hältniss wie im Idryl enthalten, und ist es richtig, das Idryl als das Radical des Idrialins zu betrachten, so muss die Zusammensetzung des Idryls durch die Formel $C_{42} H_{14}$ ausgedrückt werden. Einige Versuche, aus dem Idrialin Idryl darzustellen, gaben nicht das erwartete Resultat; indessen ist nicht zu zweifeln, dass das in dem Stupp enthaltene Idryl aus Idrialin entstanden ist, denn in dem Quecksilbererz war es nicht zu finden.

Aus Mangel an Material konnte leider weder eine Bestimmung seiner Dampfdichte gemacht, noch sein Verhalten zu Chlor und zu Schwefelsäure weiter verfolgt werden. Mit beiden vereinigt es sich; mit der letzteren bildet es eine gepaarte Säure, die mit Baryt und Bleioxyd lösliche Salze giebt und vielleicht mit der von Schrötter beobachteten Idrialin-Schwefelsäure identisch ist.

Ausser dem Idryl enthält der Stupp noch einen anderen, davon bestimmt verschiedenen, krystallisirbaren Körper, der aber zu einer näheren Untersuchung nicht in erforderlicher Menge erhalten werden konnte. Er setzte sich aus dem Alkohol, mit welchem der Stupp ausgekocht worden war, sogleich beim Erkalten ab, während das Idryl aufgelöst blieb. Er bildete feine, blassgelbe Blättchen, war in Alkohol und Essigsäure viel weniger löslich als das Idryl, schmolz erst über 100°, sublimirte sich aber schon vor dem Schmelzen und wurde nur in der Wärme von concentrirter Schwefelsäure, und zwar mit braunrother Farbe, aufgelöst. Eine Analyse, die nur mit 0,140 Grm. angestellt werden konnte, gab:

Kohlenstoff	93,654
Wasserstoff	5,666
	99,320.

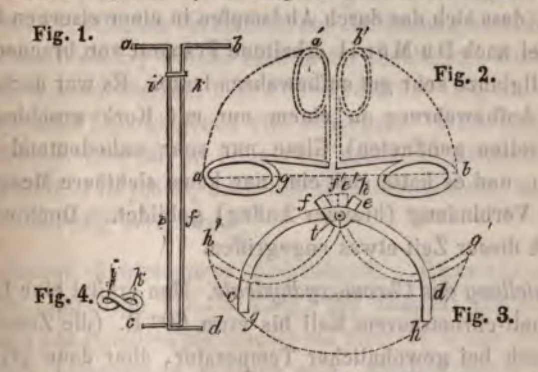
XXXIV.

Chemische Notizen.

Von
Dr. **Schubert**, Privatdocent in Würzburg.

Neue Tiegelzange. Nach einer Zange, Schmelztiegel mit auflutirtem Deckel senkrecht aus engen und tiefen Oefen, wie z. B. dem Sefström'schen Schmelzofen zu heben, suchte ich in den besten Handbüchern vergebens. Ich construirte mir daher selber eine, deren ich mich nun seit Jahren bediene, ohne daran eine Verbesserung wünschenswerth zu finden.

Fig. 1 zeigt dieselbe von der Rückseite, Fig. 2 den Griff, von oben herab gesehen, und Fig. 3 das Maul in derselben Lage,



beide in etwas grösserem Maassstabe als Fig. 1. — Die ganze Grösse und das Verhältniss der Theile unter sich ist natürlich beliebig. Die meinige ist 26 baierische Zoll lang, der Griff (Fig. 1 und 2 *a b*) $7\frac{1}{2}''$ breit, das Maul (Fig. 1 und 3 *c d*) $5\frac{1}{2}''$, die Dicke des Eisens $\frac{3}{8}''$.

Der aus zwei Ringen bestehende Griff (Fig. 1 und 2 *a b*) und das Maul stehen beide senkrecht im rechten Winkel auf den Schenkeln (Fig. 1 und 3 *e f*). Die Vorderseite des Griffes (Fig. 2 *g h*) sieht nach derselben Seite hin wie die Oeffnung des Mauls (Fig. 3 *g h*). Die Schenkel (Fig. 1 und 3 *e f*) drehen sich unten um das Charnier (Fig. 3 *t*) und oben in den Löchern des Doppelrings (Fig. 1 und 4 *i k*). Damit sich dieser Ring nicht verschiebe, sind für dessen beide Löcher *i k* um die Schenkel *e f* Falzen ein-

geschnitten. Der Durchschnitt der Schenkel *e f* kann rund oder 4seitig sein, der der Backen (Fig. 3 *g h*) ist am besten quadratisch.

Um etwas mit der geöffneten Zange zu fassen, drückt man die 2 Ringe des Griffes (Fig. 2 *a b*), mit beiden Händen gefasst, zurück nach *a' b'*, wobei die 2 Backen (Fig. 3 *g h*) nach *h' g'* zurücktreten. Dadurch wird die Oeffnung des Mauls immer kleiner, bis es, wie die Stellung Fig. 3 *h' g'* und *f' e'* zeigt, ganz geschlossen ist, wenn die Ringe des Griffes einander erreicht haben, wie die Stellung Fig. 2 *a' b'* zeigt.

Zum Eisenjodür. Mialhe (*Bull. de thérap. XXV. p.* 278—280 und daher Pharm. Centralbl. 1844. S. 15) behauptet, dass die mit Eisendraht in einer Porcellanschale so weit abgedampfte Eisenjodürlösung, dass sie beim Erkalten erstarrt, sich trotz aller Vorsicht beim Aufbewahren ziemlich schnell verändere. Ich fand dagegen, dass sich das durch Abdampfen in einer eisernen Schale oder Löffel nach Du Ménil erhaltene Präparat von braunschwarzem Metallglanze sehr gut aufbewahren lasse. Es war nach zweijähriger Aufbewahrung in einem nur mit Kork geschlossenen (freilich selten geöffneten) Glase nur sehr unbedeutend feucht geworden, und es hatte sich eine nur kaum sichtbare Menge von basischer Verbindung (brauner Anflug) gebildet. Doch war der Kork nach dieser Zeit etwas angegriffen.

Darstellung des Chromoxydhydrats. Man erhitzt eine Lösung von doppelt-chromsaurem Kali bis etwa 60° R. (die Zersetzung erfolgt auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber dann erst nach mehreren Stunden), trägt dann die dem Kali des Salzes entsprechende Menge Salzsäure, in welche man etwas Stärkemehl eingerührt hat, portionenweise ein, worauf die Flüssigkeit sogleich grün wird, und fällt mit einem Alkali das Chromoxydhydrat, aus welchem man dann die verschiedenen Salze darstellen kann. Chromalaun kann man gleich so erhalten, dass man statt Salzsäure Schwefelsäure mit dem Stärkemehl mischt. Das Stärkemehl oder dessen Zersetzungsproducte bleiben dann beim Krystallisiren in der Mutterlauge.

Zur Darstellung der Wolframsäure. Wittstein sagt (Buchner's Rep. XXXIII. S. 82—86 und daher Pharm. Centralbl. 1841. S. 208), zur Zersetzung von 4 Unzen Wolfram sei fast achtstündiges Schmelzen nöthig. Ich fand dagegen, dass

man nur eine hinreichende Hitze anzuwenden braucht, wie sie z. B. der Sefström'sche Ofen giebt, um 5 Unzen in einer Viertelstunde vollständig zu zersetzen. Dagegen gelang es mir (selbst beim Erhitzen) nicht, durch Zersetzung des wolframsauren Kalks mittelst Salzsäure einen gelben Niederschlag (reine Wolframsäure) zu erhalten, sondern die Masse blieb weiss (Doppelsäure). Nur durch Erhitzen mit Salpetersäure erhielt ich die Farbe schön gelb. Doch war es hierbei nicht nöthig, ganz mit Salpetersäure zu zersetzen, sondern nur die mit Salzsäure zersetzte Masse mit einer ganz kleinen Menge Salpetersäure zu erwärmen.

Zum salpetersauren Nickeloxyd. Von der Richtigkeit der Angabe, dass dieses Salz in trockener Luft verwittere, bei feuchter Witterung aber zerfliesse (Berzel. Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. IV. S. 469), konnte ich mich nicht ganz überzeugen. Ich fand, dass bei freiwilligem Verdunsten aus der Lösung octaëdrische Krystalle anschiessen, welche auch in der feuchtesten Kellerluft vollständig trocken bleiben, bald trüb werden und langsam verwittern, in trockener Luft natürlich viel schneller. Beim Abdampfen in der Wärme über 30° R. erhielt ich grosse klinorhombische Prismen, welche in jeder, auch der trockensten Luft, in wenig Tagen vollständig zerfliessen.

Doppelt-kohlensaures Kobaltoxyd. Berzelius sagt in seinem Lehrbuche (IV. S. 459), die neutrale kohlensaure Verbindung des Kobaltoxyds möchte auf dieselbe Weise wie die kohlensaure Talkerde zu erhalten sein, nämlich durch Auflösen in Kohlensäurewasser und freiwilliges Verdunsten der Kohlensäure. Ich bereitete mir eine solche Auflösung. Nach wenig Stunden fiel das Kobalt als nicht krystallinisches Pulver nieder, von dunklerer Farbe als das basisch-kohlensaure; es scheint die neutrale Verbindung zu sein. Bringt man dagegen diese Auflösung gleich unter eine Glocke neben Schwefelsäure, so erhält man in Hemisphären gruppirte Nadeln von hellerer, fast in's Morgenrothe ziehender Farbe, welche doppelt-kohlensaures Salz zu sein scheinen. Sie verwandeln sich an der Luft erst nach einigen Tagen in die dunklere Verbindung unter Beibehaltung ihrer Krystallform. In verschlossenen Gefässen erhalten sie sich unverändert. Zur stöchiometrischen Bestimmung beider Verbindungen fehlte es mir an einer hinreichenden Menge des Salzes. — Bei gleicher Be-

handlung von Magnesia erhielt ich durch Entwässerung mittelst Schwefelsäure dasselbe Salz wie an freier Luft.

Zur Darstellung der Buttersäure. Am billigsten erhält man dieselbe, wenn man gesottene und zerriebene Kartoffeln mit Käse, Wasser und Kreide ansetzt. Ich versuchte statt Kreide auch Aetzkalk, welcher dasselbe leistet; allein leicht unterbricht eine zu grosse Quantität die Gährung.

Literatur.

Populäres Lehrbuch der Chemie. Für Jedermann verständlich vorgetragen, besonders zum Gebrauch für Gewerb- und Realschulen eingerichtet. Von Henry Blaha. Reutlingen, Mäcken u. Sohn. 1844.

Chemische Briefe, von Justus Liebig. Heidelberg, acad. Verlagshandlung von C. F. Winter. 1844.

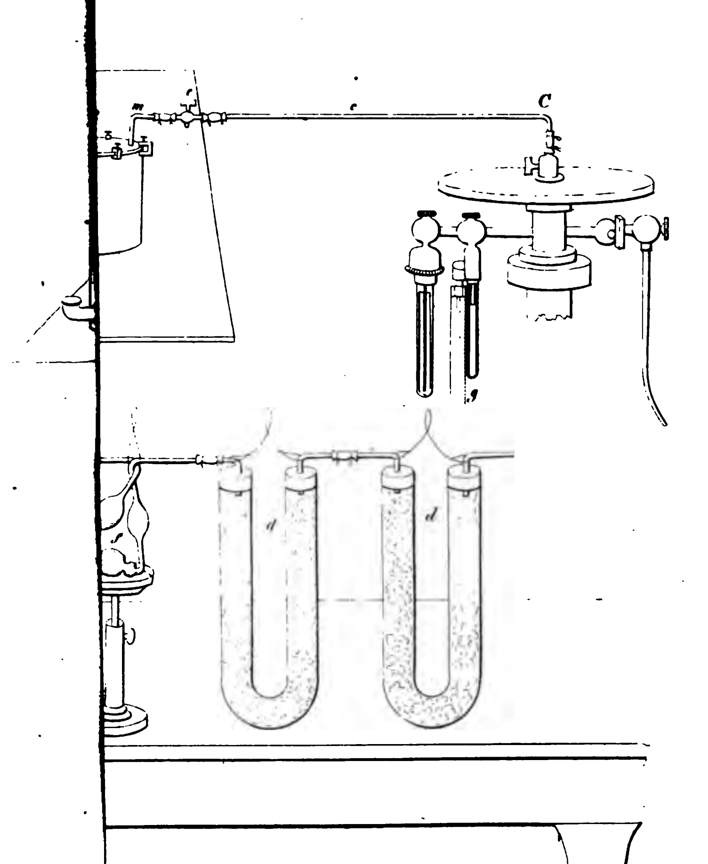
J. Dumas, Handbuch der angewandten Chemie. Aus d. Franz. von Dr. L. A. Buchner jun. 28. Lieferung. Nürnberg 1844, bei J. L. Schrag.

Die Entdeckung der wahren Pflanzennahrung, mit Aussicht zu einer Agriculturphysiologie. Dargestellt von Dr. C. H. Schultz, ord. Prof. an d. Universität zu Berlin. Berlin, A. Hirschwald. 1844.

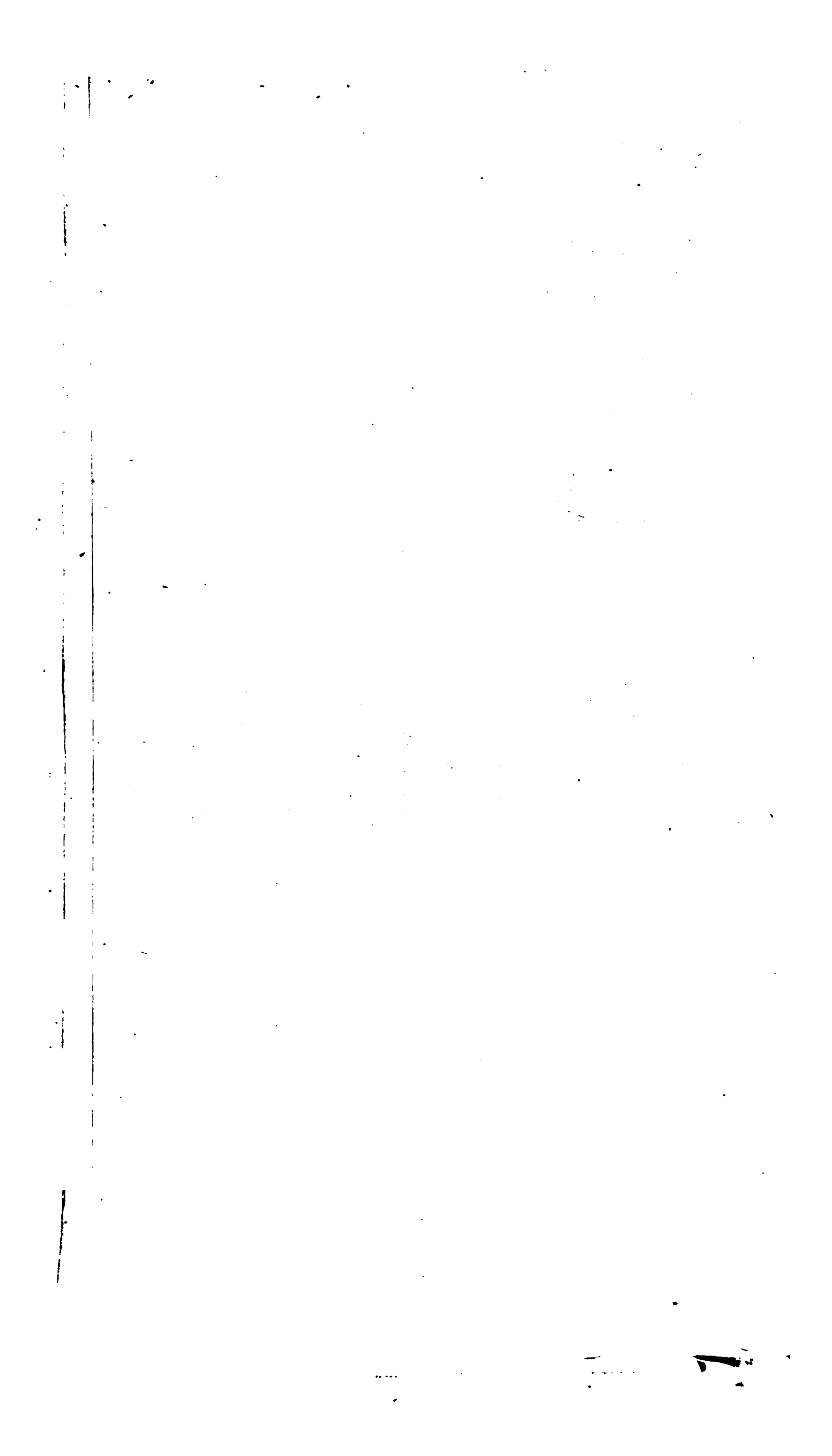
Leitfaden der chemischen Analyse organischer Substanzen in ihre näheren Bestandtheile, besonders in technisch-chemischer Beziehung. Bearbeitet von Dr. L. Elsner, Lehrer der Chemie u. Mineralogie am Königl. Gewerbe-Institut zu Berlin. Zweiter Theil. Organische Analyse. Mit 1 Kupfertafel. Berlin 1845. Druck und Verlag von C. F. Amelang. 2 Thlr.

Précis de chimie organique, par Charles Gerhardt, Prof. à la Faculté des sciences de Montpellier etc. T. I. Paris, Fortin, Masson et Co. 1844.

Tab. I.



Fr. Ed



XXXV.

Beiträge zur Kenntniss und Bereitung des Ultramarins, insbesondere in fabrikmässiger Hinsicht.

Von

C. P. Prückner,

Chemiker und Fabrikbesitzer zu Hof.

Unter mehreren in neuerer Zeit in Bezug auf Farbenfabrication gemachten Erfindungen und Verbesserungen hat seit den Jahren, wo das sogenannte Schweinfurtergrün, in vervollkommneter Weise aus den chemischen Fabriken dieser Stadt geliefert, anfing, ein bedeutender Zweig der Industrie zu werden, indem halb Europa damit gleichsam überschwemmt wurde, wohl schwerlich eine andere Farbe so viel Aufsehen, Interesse und chemische Nachforschungen über deren Bestandtheile und Entstehung verursacht als das *Ultramarin.* In der That verdient es aber auch dieses schöne, tiefe und reine Blau, welches, wenn es noch gelingen wird, es demjenigen *ganz gleich in allem und jedem* darzustellen, wie man es aus dem Lasurstein erhält, damit es *allen* Anforderungen, welche die Malerei daran machen kann, entspricht, fast allgemein angewandt zu werden verdient, weil es sonst von keiner anderen blauen Farbe zur Zeit übertroffen wird.

Wie bekannt, waren Guimet und Robiquet in Frankreich die ersten, welche Ultramarin in grösserer Menge darstellten und in den Handel brachten, bis in Deutschland in den dreissiger Jahren dieses Jahrhunderts Levercus in der Nähe von Cöln am Rhein die Fabrication dieser Farbe in's Grosse betrieb und im Jahre 1840 die Herren Leykauf, Heyne et Co. in Nürnberg eine Fabrik für diesen Artikel errichteten, deren Besitzer dermalen, nach Austritt des Hrn. Prof. Leykauf in Nürnberg, die Herren J. Zeltner und F. W. Heyne bleiben. Die Erfindung des Ultramarins schreiben sich zwar die Herren Leykauf und Heyne, letzterer insbesondere die des sogenannten grünen Ultramarins nach einfachen Principien zu, und es ist auch diesen beiden industriösen Männern keineswegs abzusprechen, dass sie sich um die Fertigung dieses chemischen Präparats im Grossen

die wesentlichsten Verdienste erworben haben, allein auch mein biederer Freund, Dr. Engelhard in Nürnberg, ist, wie mir nicht unbekannt, schon früher mit der Bearbeitung des Ultramarins umgegangen und hatte darüber schon manche Versuche angestellt, die ihm günstige Resultate lieferten, ehe ihn im Sommer des Jahres 1837 der Tod den Seinigen entriss.

Bis zum Jahre 1840 oder 1841 war über die Bereitung des Ultramarins wohl mancherlei in verschiedenen Schriften bekannt geworden, und wir finden mehrere Vorschriften, z. B. in Berzelius's Lehrbuche der Chemie, dem polytechnischen Centralblatt, in diesem Journale u. a., aber alle diese Angaben sind immer noch schwankend und beziehen sich blos auf kleinere Versuche. Auch scheint im Ganzen daraus hervorzugehen, dass es nach keiner dieser Angaben völlig gelungen sei, eine dem wahren Ultramarin gleiche, reine blaue, feurige Farbe darzustellen, denn sonst würde auf jeden Fall bei der lebhaften Anregung, welche dieser Gegenstand gewonnen hatte, die Sache nicht bei blossen Versuchen geblieben und weit eifriger verfolgt worden sein und auf jeden Fall bei den sich bietenden Vortheilen einen grösseren industriellen Gang genommen haben, worüber aber, so viel mir bekannt, nichts weiter geschehen ist.

Es war im Jahre 1828, als ich durch einen Freund in Stuttgart, welcher wusste, dass ich mich mit unterschiedlichen Arbeiten über Sodafabrication und darauf bezügliche Nebenfabricate damals beschäftigte, die erste Anzeige über das Gelingen dieses Fabricats auf künstlichem Wege erhielt und durch Herrn Prof. Dr. Gmelin's in Tübingen herausgegebene *Abhandlung über die künstliche Darstellung einer dem Ultramarin ähnlichen Farbe* und auf meine darüber an denselben gestellte schriftliche Bitte in Besitz dieser Schrift durch dessen Güte kam.

Mein Erstes war, die Versuche, welche Gmelin angestellt hatte, zu wiederholen, und da am Schlusse dieser Schrift vorzugsweise darauf hingewiesen war, sich der sorgfältigsten Reinheit der Materialien zu versichern, so war es mein besonderes Streben, die Basis des Ultramarins, wie solche Gmelin angiebt, nämlich die farblose Verbindung von Kieselsäure, Thonerde und Natron, in *vollkommenster* chemischer Reinheit darzustellen.

Allein so sehr ich mich Monate lang unter vieler Geduld *damit* beschäftigte, war ich doch nicht im Stande, je eine Farbe

herauszubringen, die mit dem Ultramarin Aehnlichkeit hatte; ich erhielt nur meistens weisse oder höchstens graue und röthliche Pulver und nur einige Mal eine ganz schwach blaue Verbindung. Missmuthig über die so geringen Resultate und stets die chemische Reinheit der Stoffe im Auge behaltend, nicht ahnend, dass ich mich dadurch immer mehr von dem Wege entfernte, zum Zweck zu gelangen, setzte ich zuletzt die ganze Arbeit zurück, und weil während eines Verlaufs von etwa 10 Jahren über diesen Gegenstand nichts Näheres oder Wichtigeres in den chemischen Vèrhandlungen bekannt wurde, liess ich die Sache inzwischen ganz fallen, bis mir nach dieser Zeit Herr Apotheker Trautwein in Nürnberg ein Muster von einer grünen Farbe zeigte, die für eine Titanverbindung gehalten wurde und wovon eine kleine, mir gefälligst abgegebene Probe mich zu einer Untersuchung derselben veranlasste. Es war diese Farbe das eben in Nürnberg aufgekommene, nach der Hand grünes Ultramarin genannte Fabricat, wovon kleine Mengen in den dortigen Materialhandlungen abgegeben wurden, jedoch zu den theueren Preisen von 10 — 12 Thlrn. pr. Pfund.

Ein Jahr später kam ich durch meine Handels- und Fabricationsgeschäfte in nähere Beziehung mit der Methode der Erzeugung des Ultramarins im Grossen, und da mir, als Lieferant, die hierzu nöthigen rohen und chemischen Producte, so wie über deren Verarbeitung auf Ultramarin selbst mehreres Hochdienliche nicht unbekannt bleiben konnte, mir auch meine früheren Arbeiten darüber noch in schriftlicher Aufbewahrung waren, so gewann ich neues Interesse an diesem Gegenstande und nahm meine wiederholten Versuche vor.

Diese lieferten mir schon bei den ersten Experimenten günstigere Resultate, als ich 10 Jahre früher erhalten hatte. Ich werde später diejenigen anführen, welche wesentlichen Einfluss auf die Erzielung des Fabricats gehabt haben. Vor allen war es jetzt nicht mehr darum zu thun, die von Gmelin angegebene Ultramarinbasis herzustellen, und dadurch war schon ein bedeutender Schritt gegen früher gewonnen, indem ich mich einer zeitraubenden und kostspieligen Arbeit nicht mehr zu unterziehen brauchte. Mir war nunmehr bekannt, dass diese Basis in Hinsicht auf fabrikmässige Bereitung natürlich vorkommende weisse Thonerde sei. Im benachbarten Sachsen war mir bereits ein

Fundort derselben bewusst und ich erhielt diese Erde im reinen Zustande ohne Schwierigkeit. Meine erste Arbeit war nun, das darin schon durch den Augenschein erkennbare Eisenoxyd zu entfernen, indem ich immer noch eine von Eisengehalt reine Grundlage des Ultramarins als solche im Sinne hatte. Sie geschah nach Abschlämmen der gröberen Theile durch Digestion mit Salzsäure, Auswaschen u. s. w., wobei ich jedoch fand, dass eine bedeutende Menge, nämlich über die Hälfte, abging. Späterhin fand ich eine andere Sorte Thonerde, welche weniger Verlust beim Schlämmen erlitt und die auch in der Nürnberger Ultramarinfabrik in Gebrauch kam *).

Von dieser Thonerde hatte ich durch das Ausschlämmen 2 verschiedene Sorten erhalten, eine feinere *A* und eine etwas gröbere *B*.

Beide zeigten in den Versuchen ein besonderes, verschiedenes Verhalten. *A* gab mit den übrigen, zum Ultramarin angewandten Körpern, nämlich Natron und Schwefel, durch Glühen der Masse, Auslaugen derselben, Trocknen und nochmaliges Glühen niemals ein blaues oder nur dem Blauen ähnliches Pulver, sondern wie bei meinen 10 Jahre früheren Versuchen nur in's Grauröthliche oder Gelbe schielende Präparate, die zu nichts zu nützen schienen, während *B*, auf dieselbe Weise behandelt, meistentheils in's Blaue fallende Pulver, jedoch ohne Feuer und Reinheit lieferte. Nur einige Male fanden sich nach dem ersten Glühen einzelne Theile in kleinen Stückchen, welche schon eine sehr schöne blaue Farbe besassen.

Ich gestehe, dass mich diese Erscheinung ziemlich befremdete, denn da *B* Fingerzeige gab, dass sich wirklich eine ultramarinartige Verbindung bilden könne, musste gleich der Gedanke entstehen, dass hier ein Stoff in demselben sei, welcher in *A* fehlte und der zur Erscheinung der blauen Farbe beitrage. Die verschiedenartigen Farbenspiele bei *A* schrieb ich mit Gewissheit den mehr oder minder angewandten Feuergraden zu, denn ich bemerkte bald, dass die blassgraue Farbe sich verlor und in's Röthliche oder Gelbliche überging, wenn die Masse stärker erhitzt wurde. Während ich mich noch mit diesen Versuchen

*) Dergleichen weisse feine Thonerde, gereinigt und geschlämmt, kann aus meiner Fabrik um 5½ Fl. der Ctr. bezogen werden.

beschäftigte und auf den ganz natürlichen Schluss verfiel, dass meine Thonerde, Sorte *B*, nach ihrer Reinigung dennoch nicht vollkommen rein sein dürfte, musste mir die Anfrage von Seiten des Vorstandes der Nürnberger Ultramarinfabrik, wegen der Fundorte von Schwefelkies in unserer Gegend, bemerkenswerth erscheinen und auf den Gedanken leiten, ob nicht vielleicht dieses Material selbst zur Erzeugung des Ultramarins angewandt würde und Eisen oder eine eisenhaltige Verbindung mit in demselben sei.

Ich suchte nun zu erforschen, ob meine Thonerde nicht noch Eisen enthielte; allein ob ich gleich dieselbe nochmals mit der reinsten Chlorwasserstoffsäure behandelte, konnte ich vermittelst Reagentien dennoch keine Spur anfangs finden; als ich jedoch die Erde vorher mit Aetzkali im Platintiegel glühend behandelte, die Auflösung mit salpetersaurer Salzsäure im Ueberschuss digerirte, nach der Filtration von der ausgeschiedenen Kieselerde mit Ammoniak versetzte, fand ich, dass der getrocknete Niederschlag eine braune Farbe angenommen hatte, eben so dass in der Auflösung Schwefelcyan-Ammonium eine rothe Färbung hervorbrachte. Ich war nun versichert, dass wirklich meine Thonerde noch einen Hinterhalt von Eisen besass, und nun war es mir besonders darum zu thun, zu bestimmen, ob in dem Nürnberger Ultramarin auch Eisen enthalten sei, da Clément's und Désorme's Analysen, so wie diejenigen von Hrn. Dr. Gmelin über das natürliche Ultramarin, nichts von diesem Metall aufgefunden und erwähnt haben, ja sich Letzterer in der oben erwähnten Abhandlung, Anmerkung S. 200 u. s. w., noch besonders darüber ausspricht, dass man französischen Chemikern die wichtige Thatsache verdanke, wie kein eigentliches Metall die Färbung des natürlichen Ultramarins bedinge. Um diese Frage zu lösen und den Gegenstand gleich auch von einer anderen Seite kennen zu lernen, nämlich ob auch im natürlichen Ultramarin Eisen enthalten sein kann, schritt ich vor allen zu einer genauen Untersuchung sowohl des künstlichen als des natürlichen Ultramarins. Von künstlichem Ultramarin wählte ich für diesen Zweck die Nürnberger feinste Sorte, bezeichnet No. 0.

Vom natürlichen besass ich eine kleine Menge von ausgezeichneter Schönheit, welche bereits im Jahr 1805, zu welcher Zeit noch an keine künstliche Ultramarinfabrication gedacht

wurde, aus einer Apotheke unter die nicht mehr gebräuchlichen Präparate gestellt worden war, ferner

eine 3. Sorte, welche ich in einer Kunsthandlung zu Venedig gekauft hatte und von der man mir dort sagte, dass diese Farbe aus ausgebrochenem Lapis Lazuli verschiedener Denkmäler und Kunstsachen von einem daselbst wohnenden Chemiker bereitet worden sei. — Dieses Ultramarin hatte etwas weniger Feuer als das vorige. Ich bezeichne zum Unterschiede die künstliche Farbe mit *A*, die zweite, ächte aus Lasurstein, mit *B* und die dritte, venetianische, mit *C*.

Von jeder wählte ich 100 Gran zur Bearbeitung und fand, nachdem ich vermittelst salpetersaurer Salzsäure alles Auflösliche unter Wärmeanwendung ausgezogen, wobei, wie bekannt, die Farbe mit Rücklassung von gallertartiger Kieselerde schnell unter Schwefelwasserstoffgasentwickelung zerstört wird, durch Neutralisation mit Ammoniak alsbald einen braungefärbten flokkigen Niederschlag, der, gewaschen und mit Aetzkalilauge behandelt, bis auf wenig zurückbleibendes braunes Sediment sich als Thonerde verhielt. Auf's Genaueste gesammelt, nochmals in Salzsäure gelöst und von Neuem durch Ammoniak gefällt, gewaschen und im Platintiegel geglüht, wog er nach wiederholten 2 Versuchen, vom

künstlichen Ultramarin *A*	im ersten	1,25,	im zweiten	1,15
älteren von 1805, *B*	- -	1	- -	0,9
venetianischen *C*	- -	1	- -	1.

Bei näherer Prüfung, nach vorhergeschehener Auflösung in Salzsäure, die im Ueberschuss und durch länger fortgesetzte Siedehitze erst vollständig erfolgte, brachte Eisencyankalium einen blauen, Schwefelcyankalium einen rothen und, nach Abstumpfung der Säure durch Ammoniak, Gallustinctur einen purpurrothen Niederschlag hervor, so dass dadurch das Vorhandensein von Eisen erwiesen wurde. Die übrigen Bestandtheile waren hinreichend bereits bekannt, dass aber das Eisen eine so wesentliche Rolle dabei spiele, darüber waren die Meinungen der Chemiker noch damals sehr unbestimmt und ungewiss, und merkwürdig bleibt es immer noch, wie so manchen genauen Analytikern, als Vauquelin, Clément und Désormes, dieser

Eisengehalt entweder entgehen konnte, oder von ihnen überhaupt nicht genannt ist.

Auch in einem Schriftchen, welches mir im März 1840 (?) zu Händen kam und Herrn Friedr. W. Heyne in Nürnberg zum Verfasser hat, unter dem Titel: „Abhandlung über die chemisch-technische Bereitung von Ultramarinfarben nach der Erfindung von Leykauf und Heyne etc.", vermeidet man geflissentlich und, wie man bei näherer Einsicht wohl bemerkt, *absichtlich*, etwas über die Anwesenheit des Eisens im Ultramarin zu sagen.

Diese kleine Schrift bestrebt sich überhaupt, die Fabrication des Ultramarins in ein geheimnissvolles Dunkel zu ziehen, denn sie lehrt ausser der älteren Fabrication vermittelst Lasurstein und dem Verfahren, welches Gmelin befolgte, uns über die Anfertigung durchaus nichts Näheres, wozu natürlich die Herren Verfasser gute Gründe gehabt haben, ein Geheimniss nicht preisszugeben. Dieselbe bezieht sich mehr auf die Anwendung des Fabricats, so wie über dessen Wichtigkeit als neuer Fabricationszweig, wobei freilich, um die Sache zu heben und den Absatz zu befördern, viele sehr sanguinische Hoffnungen und Annahmen aufgestellt sind, die sich aber zur Zeit noch nicht bewährt haben.

Indem ich hier so Manches in dem bereits Gesagten angeben musste, was in jetziger Zeit nunmehr bestätigt ist — nämlich, dass das Eisen es ist, welches die blaue Färbung des Ultramarins bedingt, war es mir dazumal nicht bekannt, dass auch andere Chemiker sich mit den Forschungen über diesen eigentlichen Umstand beschäftigten — denn Elsner's neuere, den gleichen Gegenstand berührende und denselben Grundsatz aufstellende Arbeiten waren noch nicht der Veröffentlichung übergeben *).

Wie sehr aber dieser an sich gering erscheinende Umstand seine besonderen Vorsichtsmaassregeln hat, sollte ich bald erfahren, sowie ich, nach Annahme der Richtigkeit, zu praktischen

*) Varrentrapp hat bei Gelegenheit der Mittheilung seiner Analysen des Noseans, Hauyns, Lasursteins und künstlichen Ultramarins (Pogg. Annal. XLIX. S. 515) wohl zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die Intensität der blauen Färbung mit dem grösseren Eisen- und Schwefelgehalte parallel geht; er spricht, darauf sich stützend, die Vermuthung aus, dass die blaue Färbung von dem Gehalte an Schwefeleisen abhängen könne. Vgl. übr. Elsner's Abh. in d. J. Bd. XX. 385. D. Red.

Versuchen überging; hier fanden sich nämlich besondere Schwierigkeiten, die dem Entstehen des blauen Farbentons hinderlich waren; denn hatte ich früher mehr weisse, röthliche oder grauweisse Präparate erhalten, so waren, als ich dieselben Mischungsverhältnisse wie vorher beobachtete, die nun entstehenden Farben fast meistens roth oder schwarz, wenngleich ich die innigste Mengung der Bestandtheile, mit nur 1—3 Proc. Eisenoxyd versetzt, in vielen Versuchen sorgfältig beobachtet hatte. Nie aber erhielt ich eine ungefärbte Verbindung, sobald ich die zu dem Ultramarin nöthigen Stoffe — Schwefel, Natron, Thon und Kieselerde — mit der angegebenen Menge Eisenoxyd glühend behandelt und die ausgelaugte und getrocknete Masse auf's Neue der Rothglühhitze ausgesetzt hatte. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen fand es sich, dass eine nur wenig vergrösserte Menge an Eisengehalt die Ursache des Misslingens war; denn wie sehr bei Entstehung von Farbentönen ein fast anscheinend unbedeutender Mehrbetrag eines oder des anderen Stoffes die Farbe verändert, kennt jeder mit der Chromurgie näher Vertraute, und bei einem Stoffe, wie die Verbindung des Schwefels mit den Metallen ist, tritt dieser Umstand besonders hervor. Man bedenke nur die intensive Färbung, die in einer Lösung von Bleisalz hervorgebracht wird, auf Zugiessen einer schwefelsauren Natronlauge, die noch mit wenig Schwefelnatrium vermischt ist, wo statt eines weissen Niederschlags die Farbe sehr bedeutend in's Braune gezogen wird.

Jedoch die inmitten der Fortsetzung meiner Versuche auf entfernte Weise durch die zweite Hand meinem Fabrikgeschäft zugewandten ansehnlichen Aufträge auf ein chemisches Fabricat, worüber ich das Weitere angeben werde, dessen Verwendung ich aber zu ganz anderen Zwecken vermuthete, und die nach Verlauf längerer Zeit zufälliger Weise persönlich gemachte Bekanntschaft der Herren Leykauf und Heyne zu Nürnberg gaben auf einmal Licht in der Sache und liessen mich über die Anwendung meines Fabricats durchaus in keinem Zweifel.

Es ist zu verwundern, wie bis auf den heutigen Tag von keinem Chemiker, welcher über die Bereitung des Ultramarins etwas veröffentlicht hat, nirgends dieses Materials gedacht wird, dessen Verwendung zum Ultramarin nach den bekannten Bestandtheilen so nahe lag.

Herr F. W. Heyne, Vorstand der Nürnberger Ultramarinfabrik, sagt in seiner oben erwähnten Schrift S. 17: „So lange das Ultramarin nicht hat künstlich erzeugt werden können, musste es als Stoff von nur geringer industrieller Wichtigkeit betrachtet werden; diess gilt jedoch nicht mehr heutigen Tages. Das Ultramarin kann durch Verfahrungsweisen bereitet werden, welche auf jeden Fall sich vereinfachen lassen, und sobald man dahin gelangt sein wird, kann man hoffen, dass ein so vorzüglicher Farbstoff zahlreiche Anwendung finden wird. Man wird sich hiervon leicht überzeugen, wenn man die Natur seiner Elemente betrachtet, welche alle von wohlfeilem Preise und in der Natur in reichlicher Menge vorhanden sind etc.“

Ferner Seite 25:

„Leykauf und Heyne fanden, dass man Behufs der künstlichen Ultramarinbildung auf 3, 4 und mehreren Wegen zum Ziele kommen könne, insbesondere aber mittelst Vereinigung der durch die Analyse gefundenen Körper, welche des Ultramarins Bestandtheile sind, auf kostspieligem Wege, oder vermittelst einfacher Vereinigung von alkalischen und erdigen Stoffen, wie sie schon gebildet in der Natur in grosser Menge vorkommen, auf sehr einfache Weise etc.“

Wie es sich herausstellt, gebührt Herrn Leykauf nach diesem allerdings das Verdienst, der Erste gewesen zu sein, welcher einfache Stoffe zur künstlichen Erzeugung des Ultramarins anwandte, denn er sagte weiter, dass die Stoffe, welche nach ihrer neueren Methode verarbeitet werden, ohne besondere chemische Vorbereitungen, wie die Natur sie liefert, zu gebrauchen und chemische Präparate ganz entbehrlich sind, wogegen die ältere Methode — worunter jedoch diejenige verstanden wird, wonach wahrscheinlich noch jetzt in Frankreich oder nach Guimet gearbeitet wird — den Mangel an sich hat, dass theuere chemische Producte dazu nöthig, das Verfahren selbst umständlich und nicht in grossem Maassstabe auszuführen sei.

Wenn nun zwar Herr Heyne sagt, dass chemische Präparate bei der Ultramarinfabrication zu entbehren seien, so geschieht doch dieses nur beziehungsweise, in sofern auch in der Natur das anzuwendende Material gefunden wird; dagegen ist es allerdings wahr, dass nach der älteren oder französischen Verfahrungsart

chemische Präparate und kostspieligere Stoffe angewandt werden müssen.

Die Nürnberger Ultramarinfabrik betrachtet nun ihre Methode noch deshalb als Geheimniss, es fragt sich aber, ob die Production des Ultramarins im Grossen von Hrn. Levercus nicht das gleiche Material anwendet und schon früher anwandte, was höchst wahrscheinlich ist.

Dieses einfache Material aber, um welches sich es handelt und worauf die Methode der Herren Leykauf und Heyne sich gründet, ist die Anwendung des wasserfreien schwefelsauren Natrons oder calcinirten Glaubersalzes, in Verbindung mit natürlich gefunden werdender Thonerde, weissen Thons (*Bolus alba* der Droguerien), des Schwefels, unter Zusatz eines Eisenpräparats oder Eisensalzes, vielleicht blos des gewöhnlichen Schwefeleisens oder Schwefelkieses, wenn nicht unter ihren angewandten Thonerdesorten eben eine solche sein sollte, bei der aus Erfahrung der Eisengehalt so viel beträgt, dass gerade ein constantes richtiges Verhältniss zum Ganzen vorhanden ist.

Kohlensaures Natron oder überhaupt Soda wird nur in einzelnen Fällen dabei verbraucht.

Nach diesen Erläuterungen gehe ich nun zum praktischen Theile meiner kleinen Abhandlung über, und es würde mich sehr freuen, wenn solche Veranlassung gäbe, dass Männer von Fach ihre Musse dahin verwendeten, denselben noch weiter zu verfolgen, als es mir in meinen Verhältnissen und bei meinen übrigen Berufsgeschäften gegönnt ist.

Zuerst Einiges über die Auswahl der nöthigen Materialien; diese sind, wie oben angegeben:

Thonerde, schwefelsaures Natron, Schwefel, Kohle und ein Eisensalz, wozu gewöhnlicher Eisenvitriol am besten dienen kann.

Die zur Fabrication des Ultramarins anzuwendende Thonerde hat unstreitig den meisten Einfluss auf die Bildung der Farbe, und hierin liegt nach meiner Ansicht wahrscheinlich das öftere Misslingen derselben, wenn z. B. sie in einer Sorte verwandt wird, welche zu reichhaltigen oder zu wenig Eisengehalt hat. Die Kunst lässt jedoch nachhelfen. Ich bediente mich bei meinen Arbeiten eines weissen Thons, welcher sich im Feuer nicht röthlich brannte, demnach nur einen geringen Eisengehalt besitzen konnte. Denselben fand ich an mehreren Orten und insbesondere

in der Nähe von Roschitz im reussischen Fürstenthume ohnweit Gera, wo selbiger als Porcellanthon in den dortigen Fabriken verarbeitet wird. Auch in hiesiger Gegend findet sich eine Thonerde, die noch weisser und reiner ist und die sich vorzüglich zur Fabrication des Ultramarins eignet. Beide Sorten sind matt an Farbe, im trocknen Zustande an der Zunge klebend und bilden mit Wasser zwar eine zähe, aber noch nicht völlig plastische Masse. Die Hauptbestandtheile sind wie bei allen diesen Mineralien Thon und Kiesel in verschiedenen Verhältnissen, die jedoch keinen wesentlichen Einfluss auf die Bildung des Ultramarins ausüben, denn die Kieselerde ist wahrscheinlich nicht das nöthigste Material hierzu, indem nach meinen Versuchen auch Ultramarinerzeugung erfolgte, wenn ich bei Anwendung dieser Thonsorte noch künstlich gebildete Thonerde zusetzte. Dagegen wirkt ein grösserer Antheil Kiesel, als man in den gewöhnlich aufgefunden werdenden Thonsorten findet, nachtheilig. Ein Versuch, den ich anstellte, wo ich fein zerriebenen Kieselstein, 30 Gran, mit 60 Gran des feinsten Ultramarins in starkes Glühfeuer brachte, bezeugte dieses, indem alle blaue Farbe zerstört und in graue verwandelt wurde. Es vereinigt sich dabei auf jeden Fall die Kieselsäure mit dem Natron des Ultramarins zu kieselsaurer Verbindung und zersetzt, wie jede andere Säure, die farbigen Bestandtheile.

Weisser Bolus oder Siegelerde (*Bolus alba*) der Apotheken ist zur Erzeugung des Ultramarins gut anwendbar und wird als Basis desselben dermalen in der Nürnberger Ultramarinfabrik fast allein verwandt und kann aus der Oberpfalz bei Tischenreuth bezogen werden.

Im Allgemeinen wähle man einen reinen, so viel wie möglich eisenfreien Thon, der sich im Feuer weiss brennt und worin das Verhältniss der Thonerde zur Kieselerde ungefähr 3—4 stattfindet. Gewöhnlich hält der Thon auch etwas Kalkerde, die aber ohne wesentlichen Einfluss ist. Wie die Thonerde weiter behandelt wird, folgt unten.

Das zweite wichtige Material für Ultamarinfabrication ist nun das Natron.

Was ich oben schon erwähnte, ist kohlensaures Natron derjenige Artikel nicht, der insbesondere für die Ultramarinbereitung angewandt wird, indem hier das schwefelsaure Natron allein das

so gute und in Bezug auf geringere Kosten vortheilhaftere Dienste leistet. Die Ultramarinfabrik in Nürnberg bedient sich hierzu der rückständigen Salzkuchen von der Bereitung der Salzsäure — eines rohen schwefelsauren Natrons — und nimmt die Raffination entweder selbst vor oder lässt solche von den Fabricanten des schwefelsauren Natrons vollziehen.

Das schwefelsaure Natron, wie solches aus den Destillationsgefässen kommt, hält nämlich noch viele freie Säure, unzersetztes Kochsalz und mehr oder minder Eisenoxyd, je nach der Reinheit des angewandten Kochsalzes und eiserner oder gläserner Destillationsgefässe. Ueberhaupt ist ein solcher Salzkuchen in seinen Bestandtheilen nicht überall gleichartig, sondern der untere, auf dem Boden des Gefässes gelegene Theil hat viel saures schwefelsaures Natron, während der mittlere aus mehr neutralem, jedoch die meiste freie Säure haltendem Salz, der obere Theil wieder mehrentheils aus vielem oder wenig salzsaurem Natron besteht, wie sich schon aus dem Ansehen ergiebt. Durch nachherige mechanische Behandlung, nämlich Pulvern, wird zwar das Ganze gleichmässiger gemengt, die freie Säure aber nicht davon entfernt, wo dann die weitere chemische Bearbeitung eintritt und dadurch diese so wie der Eisengehalt vollständig abgeschieden wird.

So wie schon das Vorhandensein einer ungebundenen Säure, sie mag sein, welche es will, der Bildung von Ultramarin nachtheilig ist, so ist es besonders hier der Fall, auf die Entfernung der freien Salzsäure vorzüglich Rücksicht zu nehmen. Auch der Eisengehalt ist zu berücksichtigen, der im Kochsalz hin und wieder $\frac{1}{8}$ Proc. beträgt und als salzsaures Eisenoxydul vorhanden ist. Dergleichen Kochsalz sieht zwar anfangs weiss aus, erhält aber an der Luft nach einiger Zeit eine gelbe Farbe, unter Neigung zum Zerfliessen. Daraus gefertigtes rohes schwefelsaures Natron, vorzüglich dann, wenn es in eisernen Cylindern behandelt wurde, hat noch einen grösseren Eisengehalt, der bis $\frac{1}{2}$ Proc. steigen und diese Waare, wenn sie, was auch schon bei der Ultramarinfabrication geschehen, ungereinigt auf Ultramarin verarbeitet wurde, hierzu ganz untauglich machen kann. Kalk- und Talkerde, die in wenigen Fällen im Kochsalz, erstere als Gips, wie z. B. im Kochsalz von der Saline Heinrichshall, und Talkerde im Kochsalz von Hallein oder Berchtesgaden, dort als salzsaure Talkerde, vorkommen, zeigen keinen nachtheiligen Einfluss auf Ultramarinbildung

und werden durch die unten angegebenen Reinigungsmethoden abgeschieden.

Schwefel, und zwar gereinigter Stangenschwefel, ist zu sehr bekannt, als hierüber noch Einiges zu sagen.

Nur wollte ich hier eine Meinung beleuchten, die dahin geht, dass im Ultramarin Arsenik enthalten sei, oder diese Farbe vermittelst Schwefelarsenik erzeugt würde.

Es könnte wohl sein, dass mitunter eine Sorte Schwefel angewandt worden wäre, welche arsenikhaltig war, indessen ist denn doch dieser Gehalt so sehr unbedeutend in denselben, dass, wie sich schon bei Untersuchungen arsenikhaltiger Schwefelsäure ergab, wohl nicht viel Wichtigkeit darauf zu legen sein dürfte. Irgendwo hat Jemand eine Vorschrift zur Bereitung des Ultramarins veröffentlicht, wobei Schwefelarsenik angewandt werden soll. Die Fertigung bezieht sich nur auf's Kleine, denn ausser diesem Körper soll dazu auch noch feuchtes Alaunerdehydrat genommen werden.

Ich habe die Vorschrift nicht praktisch bearbeitet, bei den vielen Proben, die ich auf Ultramarin machte, indem mir diese Angabe auch erst später bekannt wurde; allein ich kann mit Bestimmtheit versichern, dass bei der fabrikmässigen Bearbeitung des Ultramarins weder an Arsenik noch an künstliche Alaunerde gedacht wird.

Was die Kohle betrifft, so dient Holzkohle, wo diese am billigsten zu haben ist, auch die Abfälle davon, welche bei Feuerarbeiten gesammelt werden können, sogenannte Lösche. Sie muss aber trocken und nicht mit fremdartigen Theilen verunreinigt sein. Unreine Kohlenabfälle, die öfters durch Zusammenkehren derselben mit Kalk, Thon und Steinchen vermengt sind, reinige ich überhaupt dadurch leicht, dass ich sie in grossen Kästen mit Wasser gut umrühre, absetzen und vermittelst eines durchlöcherten Schöpfers den obenschwimmenden Antheil herausnehmen und auf Haufen werfen lasse; die so abgeschwemmte Kohle wird dann an der Luft getrocknet.

Man nimmt in fabrikmässiger Hinsicht zweckdienlich auch Steinkohlen, die auch in der Nürnberger Fabrik verwandt werden. Nur muss diese Kohle keine gewöhnliche geringhaltige, mit fremdartigen Theilen versetzte Steinkohle sein, sondern eine an Kohlenstoff reiche, die ohne grosse Flamme brennt und

lockere Coaks liefert. Blätter- und Grobkohle werden am dienlichsten sein.

Die Werkzeuge und Geräthschaften, die zur Einrichtung einer Ultramarinfabrik gehören, verdienen gleichfalls eine Beschreibung, wenn die Bereitung selbst nicht im Kleinen geschehen soll.

Vorzüglich muss man auf zweckmässig angelegte Feuerung und Oefen sein Augenmerk richten, denn das Brennmaterial ist bei der Ultramarinfabrication ein wichtiger und kostspieliger Gegenstand. Man bedient sich im Grossen der Schmelztiegel zur Glühung der Massen nicht, indem dieselben nicht füglich einer geregelten Aufmerksamkeit während des Glühens und gehöriger Bearbeitung der Materialien unterliegen können. Zum Glühen der anzuwendenden Mischung gehören Muffeln und feuerfeste Reverberiröfen aus Ziegelsteinen. Auch selbst in kleinen Proben fand ich Muffeln weit praktischer als Tiegel, indem man in diesen den Feuergrad viel besser beurtheilen kann als in letzteren.

Die Muffeln einer Ultramarinfabrik dürfen jedoch nicht zu gross, auch nicht zu klein sein.

So viel ich zu beobachten Gelegenheit hatte, sind diese Muffelöfen 3′—3′ 4″ baierisch breit im Lichten und eben so tief. Rechnet man auf den Raum des Feuerheerdes 3—4″ auf beiden Seiten, so bleiben für die Muffel selbst 22—24″ Weite, ihre Höhe sei 12—15″.

Solcher Muffeln können zur Ersparung an Brennmaterial 2—3 in einem Ofen eingerichtet werden. Sie selbst bestehen aus feuerfestem Thon, Chamotte oder Glashäfenmasse. Ihre vordere Oeffnung, die wie die hintere einen kleinen Ausschnitt hat, zur Beobachtung so wie zum Zutritt der Luft, wird mit einer gusseisernen Thüre, die in einem Zug mit Rollen läuft, verschlossen. Es versteht sich von selbst, dass diese Oefen mit Register und Schlussklappen versehen sind, um den Grad des Feuers nach Belieben leiten zu können. Am besten ist es, wenn die Muffel selbst in dem Gewölbe des Ofens bei ihrer angegebenen Grösse auf einer Unterlage von Thonziegeln ruht, die in 3 Reihen mit Zwischenräumen für die Spielung der Flamme auf den Rost aufgesetzt sind, so dass eigentlich für die Feuerung selbst 2 Schürgassen kommen, die 8—9″ Breite und Höhe haben. Dadurch wird bezweckt, dass dem Boden der Muffel selbst mehr Ausdauer gewährt wird und etwa entstehende Risse nicht gleich die völ-

lige Unbrauchbarkeit derselben verursachen. Die Muffeln selbst mit Eisen binden zu lassen, oder ihnen selbst gusseiserne Unterlagen zu geben, halte ich aus Erfahrung nicht für rathsam, da bei Oefen, in denen Schwefelverbindungen behandelt werden, Eisen sehr bald zerstört wird. Arbeitet man blos mit Kohlen, als Brennmaterial, so kann das Aufgeben derselben auch von der obern Wölbung, durch eine Oeffnung mit Verschluss, geschehen, wo dann der Rauchcanal auf der Seite angelegt wird; sonst sind aber Oefen, nach erster Angabe construirt, sowohl auf Kohlen- als auf Holzfeuerung dienlich.

Nach dem Muffelofen ist noch ein zweiter Ofen nöthig, der zur Zersetzung des schwefelsauren Natrons und Fertigung von Schwefelnatrium dient. Derselbe hat ganz die Einrichtung eines Soda- oder Calcinirofens, und jeder schon hierzu vorgerichtete kann zu dieser Operation benutzt werden. Doch habe ich es bei meiner chemischen Anstalt vorgezogen, diesen Calcinirofen mit 2 Feuerungen statt mit einer grösseren an der Seite zu versehen, indem 2 auf einander entgegenströmende Feuer mehr auf die Sohle des Ofens reverberiren und nach meiner Erfahrung in kürzerer Zeit bei weniger Brennmaterial mehr leisten als *eine* Feuerung, besonders bei Oefen, deren Sohlenlänge über 6 — 7′ beträgt.

Die Bauart solcher Oefen ist zu bekannt und deren Angabe findet sich in so vielen chemischen Schriften, als dass es hier nöthig wäre, mehr darüber zu erwähnen. In meiner Abhandlung über Sodafabrication ist ein Schmelzofen für fabricationsmässige Darstellung des Schwefelnatriums angegeben und durch Zeichnung erläutert, wo noch vermittelst Schmelzgefässen oder Tiegel auf billig herzustellende Weise diess Fabricat zu produciren gelehrt wird.

Späterhin schlug ich jedoch eine andere Schmelzmethode, die praktischer ist und wobei man alle Schmelzgefässe entbehren kann, ein. Es ist folgende:

Indem nämlich Schwefelnatrium aus schwefelsaurem Natro[illegible] durch Kohle zersetzt, sich nicht darstellen lässt, wenn man d[illegible] Gemenge im offenen Reverbirofen behandelt, weil die Kohle w[illegible] eher, vor dem eigentlichen Glühen oder Schmelzen [illegible] verbrennt, ehe sie vor demselben ihre desoxydir[illegible] auf das Natronsalz ausüben kann, was aber nicht g[illegible] die Schmelze vor dem Einflusse der Luft in bed[illegible]

geschützt ist, kam ich auf den Gedanken, theils um die Abhaltung der Atmosphäre zu bezwecken, theils auch dem leichtflüssigen Zustande des gebildeten Schwefelnatriums zu begegnen, den Schmelzposten einige Procente gebrannten und zerfallenen Kalk hinzuzusetzen, den ganzen Schmelzhaufen aber selbst mit einer Decke von Kalk zu umgeben. In der Ausführung fand ich diese Methode anwendbar und erhielt dadurch eine eben so gute Zersetzung des schwefelsauren Natrons als mit Gefässen, obgleich bei der nachherigen Auflösung der geschmolzenen Masse jederzeit noch ein Antheil unverändertes schwefelsaures Natron vorhanden ist, welches aber durch Abdampfen und Abkühlen leicht herauskrystallisirt.

Bei diesem Schmelzprocess muss man vermeiden die Masse umzurühren; auch ist es gut, die Eintragöffnung des Ofens immer im Verschluss zu halten, bis zu Ende, wo man sieht, dass die Masse gut geflossen ist, worauf man einige Male umrührt, auch noch einige Schaufeln Kohlenpulver dazu giebt, dann ruhig die Schmelze sich selbst überlässt und zuletzt mit Krücken aus dem Ofen bringt, wenn die Masse ruhig in Fluss gekommen ist und keine oder wenig Gasentwickelung durch emporsteigende Flämmchen zeigt. Später werde ich noch auf diese Arbeit zurückkommen, nur wollte ich noch bemerken, dass es gut ist, den Heerd des Ofens muldenartig vertieft anlegen zu lassen, um die Schmelzmasse mehr zusammen zu halten.

Auch ist es zweckmässig, wenn der Ofen auf beiden Seiten Oeffnungen zum Aufschütten des Kalkes hat.

Die übrigen Vorrichtungen bestehen in einer Präparirmühle, grösserer und kleinerer Art. Die grösseren werden durch Mechanismus bewegt, wozu Wasser- oder Pferdekräfte dienen, wie z. B. in Nürnberg mit letzteren geschieht, wo sehr gut construirte Maschinen bestehen. Die allgemeine Einrichtung ist wie die der Töpfermühlen mit Bodenstein und Laufer. Der Bodenstein hat einen Durchmesser von circa 5′. Die kleinen Präparirmühlen werden durch Menschenhände getrieben. Pochwerke zum Pulvern der Kohlen, des schwefelsauren Natrons und der übrigen Materialien sind ebenfalls nöthig. Eine viel leistende Vorrichtung zum Pulvern hat Oliver Evans erfunden und ist in Prechtl's technologischer Encyklopädie unter dem Artikel „Mühlen" ange-

geben. Ich vermuthe, dass diese Maschine oder eine dieser ähnliche in der Nürnberger Fabrik sich jetzt befindet.

Die übrigen Geräthschaften bestehen vorzugsweise in einer Anzahl grösserer und kleinerer Kufen und Butten für die Schlämmarbeiten, und ausserdem ergeben sich die anzuschaffenden Instrumente, Trockenanstalten etc., wie man sie in jeder Farbenfabrik antrifft, dem Unternehmer von selbst.

In einer wohleingerichteten chemischen Fabrik sind die Localitäten auf das Princip der geschlossenen einzelnen Arbeiten eingerichtet. Der Plan bei Errichtung derselben zielt besonders in Farbenfabriken, wie auch hier, darauf, dass die Räume der mechanischen Arbeiten von denen der chemischen getrennt und diese wiederum nach ihren verschiedenen Operationen in verschiedene Localitäten abgesondert sind. Besonders sind die Schmelzoperationen fern zu halten, damit bei Steinkohlenfeuerung der Rauch und die Dämpfe den zum Schlämmen oder Trocknen bestimmten Farben nicht nachtheilig werden.

Ich gehe nun zum eigentlich chemischen Theile der Operation, zur Erzeugung des Ultramarins über, und wenn hier im Verfolg derselben noch Einiges zu wünschen übrig bliebe, so wolle man bedenken, dass ich blos im Interesse der Wissenschaft meine Beiträge für diesen Gegenstand liefere, dass ich aber hier eine eigene Fertigungsmethode des Ultramarins, welche sich auf eigene praktische Ausführung, Forschungen und Erfahrung stützt und nicht blos in ganz kleinen Proben geschah, angebe, die zum Ziele führt und bei der im Grossen besonders von der in Nürnberg angewandten Weise auf keinen Fall viel Unterschied sein wird. Jeder Beitrag zu einer Sache fördert das Ganze, lehrt uns mehr und mehr dessen Kenntniss und lüftet den Schleier des Geheimgehaltenen, der noch über diesem chemischen Producte waltet. Mit vorzüglichem Danke werde ich es gegen alle diejenigen Freunde der chemischen Wissenschaft erkennen, welche durch Gegenversuche, der Oeffentlichkeit anheimgegeben, meine Angaben weiter verfolgen werden.

Als vorangehende Arbeiten gehören dazu: Vorbereitung der Thonerde oder Reinigen und das Schlämmen derselben, so wie Fertigung einer vorräthigen Menge Schwefelnatrium. Erstere ist eine einfache mechanische Arbeit. Die in kleine Stücken mit hölzernen Keulen zerschlagene trockene Thonerde wird in einen

viereckigen Kasten von 5—6′ Länge und 3′ Breite gebracht, mit Wasser übergossen oder eingesümpft und mehrere Tage sich selbst überlassen. Sie zerfällt und quillt dadurch auf, dass sie inzwischen öfters mit einem eisernen Rechen unter einander gearbeitet wird, worauf ein Arbeiter dieselbe theilweise mit einer Schaufel in einen grossen Schlämmbottig wirft und mit so viel Wasser als möglich, um eine dünne Brühe zu bilden, vermittelst einer Krücke durch einander arbeitet. Je mehr Wasser, je feiner wird gleich anfangs die geschlämmte Erde ausfallen, und man kann durch die grössere Menge der Flüssigkeit eine oder zwei Arbeiten ersparen. Die Schlämmbottige stehen wo möglich terrassenförmig über einander, 3—4 an der Zahl, und sie sind mehr weit als hoch. Ihre Grösse richtet sich nach Maassgabe des Geschäfts, doch sind 8—10 Eimer haltende Gefässe die gewöhnlichsten.

Das Abschlämmen selbst geschieht, indem man die zertheilte Erde durch Haarsiebe passiren lässt, davon die Maschen denen der Apothekersiebe gleich sind, während das erste Schlämmsieb grösser ist.

Die von ihren sandigen und gröberen Theilen 3—4mal abgeschlämmte und durch jedesmaliges Absetzen erhaltene Thonerde wird am besten in viereckigen Kästen unter einer Bedachung aufgehoben, ohne jedoch getrocknet zu werden. Bei Weiterverarbeiten auf Ultramarin versichert man sich jederzeit durch eine gewogene und schárf getrocknete Probe des Gehaltes an trockener Masse und berechnet dann darnach die anzuwendende Menge.

Ich habe oben erwähnt, wie man eine gefärbte oder reichlicher eisenhaltige Thonerde verbessern könne. Es geschieht dadurch, dass man nach dem letzten Schlämmen die breiige Masse mit 3—4 Proc. Kochsalz und 3—3½ Proc. Schwefelsäure versetzt und längere Zeit damit in Berührung unter öfterem Durcharbeiten mit einer Holzkrücke lässt.

Die dadurch entwickelte Chlorwasserstoffsäure zieht den Eisengehalt ziemlich aus und die später gewaschene und von schwefelsaurem Natron gereinigte Erde hat ein viel weisseres Ansehen als vorher, so dass sie zur Ultramarinfabrication tauglicher wird. Inzwischen ist es immer rathsamer, dieser Reinigung durch Auswahl guter und reiner Thonerde entgehen zu können.

Das zur Bereitung des Ultramarins dienliche Schwefelnatrium

ist das sogenannte doppelte oder 7. Schwefelnatrium nach Berzelius. Seine Anfertigung ist im Allgemeinen von der in den chemischen Lehrbüchern angegebenen Weise nicht unterschieden; die Manipulation, um solches in Masse darstellen zu können, ist schon zum Theil angegeben. Um aus den Rückständen von der Salzsäurebereitung das hierzu nöthige schwefelsaure Natron zu gewinnen, muss vorher alle freie Salzsäure entfernt werden. Diess geschieht durch die Calcination des Salzes im Grossen in einem Reverberirofen. Die 2—3 Fäuste grossen Stücke desselben taucht man vorher schnell in Wasser, oder befeuchtet sie etwas, wenn sie nicht selbst schon durch längeres Liegen an der Luft Feuchtigkeit angezogen haben, denn ein mässig feuchtes Salz lässt die Säure viel leichter und vollständiger fahren als trockenes, eben erst fertig gewordenes. Der Ofen wird beinahe bis an das Gewölbe damit angefüllt, nur muss man darauf sehen, Zwischenräume in dem eingetragenen Salz zum Durchstreichen der Flamme zu lassen und die Feuerung so lange fortgesetzt zu unterhalten, als sich noch durch den Geruch an der hintern Ofenöffnung gegen den Rauchfang hin erkennbare Dämpfe von Salzsäure entwickeln. Das Feuer braucht anfänglich nicht stark zu sein und wird nur mässig nach und nach vermehrt, bis das Salz in gelinde Rothglühhitze kommt, wo dann gewiss alle freie Salzsäure ausgetrieben ist und höchstens etwas schweflige Säure anfängt, sich zu entwickeln. Das Kennzeichen eines gut auf diese Weise gefertigten schwefelsauren Natrons ist, dass es zerrieben und in Wasser gelöst, eine etwas trübe Auflösung macht, welche meistentheils etwas Eisenoxyd oder Kalkerde, wenn das Kochsalz Gips enthielt, fallen lässt, dann die Auflösung selbst nicht mehr auf Lakmus röthet. Die bei dieser Arbeit in die Luft geführten Dämpfe müssen so viel als möglich nicht in die Nähe von Gebäuden oder Pflanzen kommen, indem sie ungemeinen Nachtheil auf alles Eisenwerk und auf die Vegetation ausüben. Das calcinirte Salz wird alsbald auf Pochwerken oder Mühlen pulverisirt, in der Feinheit wie grobes Schiesspulver, und wenn man einen Vorrath davon erzielen will, welcher nicht verschmolzen wird, kann es am besten gleich, mit der nöthigen Menge Kalk und Kohle vermengt, trocken aufbewahrt werden, indem es, an einem feuchten Orte an und für sich selbst aufgehoben, hygroskopisch wird und dadurch die Pulverform verliert.

Man vermengt zur Darstellung des obengenannten Schwefelnatriums das trockene schwefelsaure Salz in folgendem Verhältniss:

100 Pfd. schwefelsaures Natron,
33 - Kohlenpulver,
10 - Kalk, an der Luft zerfallen.

Die Mengung muss auf's Innigste vermittelst Sieben der Masse oder eines um seine Axe sich drehenden Fasses geschehen, in welches die Materialien geschüttet wurden.

Oefen, deren Heerdsohle so viel Raum hat (15—18′), dass darin 2 Centner der Schmelzmasse behandelt werden können, sind in mehrerer Hinsicht praktisch vortheilhafter als grössere, welche 5—6 Centner fassen können. Man bringt einen solchen Schmelzposten in den Ofen, überdeckt ihn $1\frac{1}{2}$—2 Zoll hoch mit Kalkmehl auf allen Seiten und drückt dasselbe mit einer eisernen Schaufel fest an. Die Schmelzung wird dann, wie oben angegeben, durchgeführt.

Das fertige Schwefelnatrium wird mit einer Krücke oder Schaufel ausgenommen und in einen viereckigen gusseisernen Einguss von mehr flacher als tiefer Gestalt gebracht, worin es erkaltet und aus welchem es ausgeschlagen wird. Es zerfliesst leicht an der Luft und wird daher am besten baldmöglichst weiter verarbeitet und in Wasser gelöst. Bei der Auflösung desselben rechnet man auf 1 Th. 5 Th. Wasser.

Dieses Schwefelnatrium besteht in seiner Auflösung ausser diesem aus kohlensaurem und Aetznatron, ferner noch aus etwas Schwefelkalk, unterschwefelsaurem und schwefelsaurem Natron. Bei der Behandlung mit Wasser ist es besser, solches siedend heiss anzuwenden und die Lauge einige Zeit zu kochen, bis sich die Salzklumpen gelöst haben. Durch die Auflösung in der Hitze wird das Schwefelkalium vermittelst des kohlensauren Natrons wieder zersetzt und es bildet sich kohlensaurer Kalk. Die Lauge bringt man in gusseiserne oder mit Eisenblech ausgelegte Sedimentirkästen, wodurch alle unauflöslichen Theile sich absetzen. Diese bestehen, ausser dem kohlensauren und etwas schwefelsaurem Kalk, auch in einem Antheil Kohle, die fein zertheilt in der Lauge schwimmend sich erst nach Verlauf von mehreren Tagen absetzt. Je länger man die Lauge stehen lassen kann, wodurch sie sich

feiner abklärt, desto besser ist es, weil der geringste Antheil Kohle später, mit auf Ultramarin verwandt, dem Feuer der Farbe schadet. Die Flüssigkeit muss so viel als möglich vor dem Zutritt der Luft verwahrt werden. In der Kälte krystallisirt auch aus der Lauge mehrmals etwas schwefelsaures Natron heraus, welches entfernt und zu neuer Arbeit, nachdem es vorher seines Krystallwassers beraubt wurde, angewandt werden kann. Diese Lauge, einfaches Schwefelnatrium, wird nun durch Kochen mit gepulvertem Schwefel in doppeltes Schwefelnatrium verwandelt, die geklärte Lauge bringt man in einen reinen gusseisernen Kessel und setzt ihr während des Kochens so lange und so viel gepulverten reinen Schwefel hinzu, bis sich nichts mehr davon auflöst. Hundert Theile des geschmolzenen einfachen Schwefelnatriums brauchen circa 40—50 Th. Schwefel. Man lässt die Lauge im Kessel erkalten, oder lässt sie wieder in die Klärgefässe ab. Da durch das Kochen die Lauge concentrirter wird, so macht man es sich zur Regel, diese so weit einzuengen, dass 4 Theile einem Theile trockenen Schwefelnatriums gleich kommen, wobei diese dann ungefähr ein specifisches Gewicht von 1,200 oder 25° B. hat.

Die fertige Schwefelnatriumlauge, die nach einiger Ruhe meistentheils noch einigen Schwefel, zu einer zweiten Arbeit dienlich, absetzt, wird, vor dem Luftzutritt verwahrt, am schicklichsten in Glasballons aufgehoben und ist als solche nun zum Zweck der Ultramarinbereitung vorgerichtet.

Nach vorhergegangener Herrichtung dieser Utensilien kann nunmehr zur Anfertigung der Farbe selbst geschritten werden. Je nach der Grösse und Ausdehnung des Geschäftes wird es rathsam bleiben, den Ansatz auf 25—50 Pfd. einzurichten, eine grössere Masse lässt sich weniger leicht bearbeiten. Man dampft in einem flachen gusseisernen Kessel von der vorräthigen Schwefelnatriumlauge ein Gewicht von 100 Pfd. bis zur Sirupsdicke ab und rührt vermittelst eines starken eisernen Spatels 25 Pfd. trockene Thonerde, oder von der vorräthigen noch feuchten präparirten so viel als dieser Menge im trockenen Zustande entspricht, auf's Innigste darunter. Während die Masse sich noch gut rühren und bearbeiten lässt, giebt man eine Auflösung von $\frac{1}{2}$ Pfd. reinem, nicht kupferhaltigem krystallisirtem schwefelsaurem Eisen nach und nach darunter und mengt Alles mit möglichster Sorgfalt bestens durch einander. Es thut auch nichts,

diese Eisenauflösung früher dem Schwefelkalium zuzusetzen und dann erst die Thonerde einzutragen. Sobald die Eisenauflösung hineingegeben ist, erhält die Masse alsdann eine gelb-grüne Farbe, und innige Vereinigung des gebildeten Schwefeleisens mit dem Ganzen muss vorzüglich berücksichtigt werden.

Sie wird nun unter fortwährender Bearbeitung durch Rühren zur völligen Trockenheit abgedampft und aus dem Kessel ausgeschlagen, möglichst bald, da sie Feuchtigkeit der Luft anzieht, weiter verwendet, indem man sie auf der bereits angegebenen Stoss- oder Pulverisirmaschine in möglichst feines Pulver verwandeln lässt.

Die so vorgerichtete rohe Ultramarinmasse wird nun in die Muffel, etwa 3 Zoll hoch, gebracht und einer mässigen Rothglühhitze ausgesetzt, bis sie durch und durch glüht; das Glühen wird $\frac{3}{4}$—1 Stunde lang fortgesetzt, während man die Masse öfters umrührt, überhaupt den Zutritt der Luft nicht hindert. Ich habe die Bemerkung gemacht, dass längeres und schärferes Glühen von Nachtheil ist, dagegen schwaches Glühen keine Ultramarinfarbe liefert. Man bemerkt während dessen eine völlige Umänderung der Masse, sie wird leberfarbig, dann röthlich, grün und blau. In den grünen Stücken bemerkt man schon deutlich die Farbe des sogenannten grünen, so wie in den blauen Antheilen die des gebildeten blauen Ultramarins, wovon öfters welche schon sehr feurig aussehen. Aufmerksamkeit bei der Glüharbeit darf nicht verfehlt werden, sie erfordert eine gewisse Uebung, um den richtigen Feuergrad zu erkennen, und man erhält bei verfehltem Gange derselben weniger und geringere Farbe, als wodurch auch die verschiedenen Sorten Ultramarin entstehen.

Die geglühte Masse wird nun aus der Muffel gebracht und eine neue Operation dadurch begonnen, dass nach ihrem Erkalten dieselbe in einen Bottig gebracht und mit Wasser dort so lange ausgelaugt wird, bis alle salzartigen Theile entfernt worden sind. Die Lauge besteht grösstentheils aus überschüssigem Schwefelnatrium, schwefelsaurem und unterschwefelsaurem Natron, auch enthält sie etwas Thonerde, in Aetznatron gelöst. Eine Benutzung wird zur Zeit nicht davon gemacht, man könnte sie aber vielleicht als Auflösungswasser zu einer neuen Arbeit gebrauchen.

In den Auslaugebottigen vereinigt man diese Arbeit mit den Ergebnissen mehrerer Glühoperationen, und wenn die Masse rein ausgewaschen ist und sich abgesetzt hat, wird solche auf Spitzbeutel gebracht und nach Entfernung der überflüssigen Feuchtigkeit in einem Trockenzimmer auf Leinwandhurten oder Bretern gut getrocknet. Sie hat ein meistens grün- oder blauschwärzliches Ansehen. Man hat auch gesucht, die geglühte Masse vor dem Auslaugen zu sortiren und die rein blauen Stücke besonders zu den feinsten Sorten Ultramarin zu verarbeiten.

Die trockene Masse wird nun auf's Neue zerrieben und fein gesiebt. Das Zerreiben geschieht entweder in Steinschalen oder in einem reinen gusseisernen Gefässe mit hölzernem Pistill und geht nicht schwer von Statten, da die Masse ohnehin eine leichte Zertheilbarkeit besitzt.

Sie wird nun auf's Neue einer 2. Glüharbeit ausgesetzt. Hierzu dienen gleichfalls, aber blos zu dieser Operation verwendbare Muffeln, die eine Menge von 10—15 Pfd. der Masse fassen, 18—20″ breit und gegen 32—36″ lang sein können. Die Oeffnung der Muffeln verschliesst ein Versatzstück mit Handgriff. Das Feuer wird mässig unterhalten und gelinde Rothglühhitze ist hinreichend, die Farbe zu bilden. Gewöhnlich läuft vom Rande der Masse an schon nach einigem Steigen der Hitze die Masse blaulich an und verbreitet sich weiter in's Innere, ein Beweis, dass der Sauerstoff der Luft da, wo er am meisten einwirken kann, viel zur Beförderung des Entstehens der blauen Farbe beiträgt. Man rührt, nachdem sich die blaue Farbe, welche schnell intensiver wird, zeigt, die Masse mit einem eisernen Haken um und beobachtet sie genau bis zu dem Puncte, wo sie in reines Blau übergegangen ist. Das Glühen dauert gegen $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Stunden. Längere und stärkere Hitze ist von keinem Vortheil. Wird das geglühte Pulver herausgenommen, auf Granitplatten an die Luft gelegt, so zeigt sich oft schnell während des Erkaltens eine rasche Verschönerung und Erhöhung der blauen Farbe. Manchmal fand ich diese Erscheinung nicht eintretend. Unter welchen Umständen dieses geschieht oder nicht, ist, so viel ich davon erforschen konnte, noch nicht in's Reine gestellt und muss auf weiteren Versuchen beruhen.

Die letzte Präparirarbeit des Ultramarins geschieht im Grossen auf einer durch Pferdekraft oder Wasserkraft getriebenen Prä-

parirmühle nach oben angegebener Einrichtung mit Bodenstein und Laufer von 4—5' Durchmesser, aus dem härtesten Granit gearbeitet. Kleinere Handmühlen, die von einem Arbeiter nebenbei, während der Aufsicht auf die grösseren Maschinen, mit versehen wird, bearbeiten meistens die geringeren Sorten der Farbe. Die äusserst fein geriebene Farbe wird nun noch geschlämmt und die verschiedenen Schlämmwasser in Bottigen von No. 0̲. 0. 1. 2. 3. 4 abgelassen, woraus die verschiedenen Sorten Farbe, wie solche z. B. die Nürnberger Fabrik liefert, dadurch gewonnen und nach dem Trocknen in den Handel gebracht werden.

Noch Einiges über die Prüfung von Ultramarin. In der Behandlung mit Wasserstoff glaube ich ein Mittel gefunden zu haben, die Güte und Haltbarkeit des Ultramarins zu prüfen.

Bekanntlich entzieht ihm dieses in der Hitze Schwefel, wobei seine Farbe röthlich werden soll.

Als ich in ein Glasrohr Ultramarin brachte, solches mit einem Gasentwickelungsapparat verband, das Ultramarin in der Röhre erhitzte und Wasserstoff während dem durchstreichen liess, erhielt ich folgende Resultate von den Seite 261 angewandten Ultramarinsorten.

A. Künstliches Ultramarin, Sorte 0, wurde zwar anfangs scheinbar etwas röthlich, als aber das Durchströmen des Wasserstoffes länger, und zwar über eine halbe Stunde anhielt, verlor sich die blaue Farbe mehr, fiel endlich ganz ab und wurde grünlich-grau.

Geringere Sorten des künstlichen Nürnberger Ultramarins verloren ihre Farbe noch früher, die Sorte No. 5 schon nach kurzer Zeit; sie wurde graulich-weiss.

Dagegen war dem venetianischen Ultramarin nach Verlauf von einer längeren Zeit, eben so behandelt, weit weniger die blaue Farbe entzogen, und noch nach Verlauf von beinahe einer Stunde Einströmen von Wasserstoffgas zeigte sich die Farbe noch merklich blau. Eben so war das Verhalten von der älteren ächten Sorte Ultramarin; nachdem dieses beinahe 2 Stunden mit Wasserstoff in Berührung war, konnte ich die blaue Farbe nicht ganz zerstören.

Demnach verhält sich künstliches Ultramarin unter dieser Behandlung gegen ächtes aus Lasurstein verschieden, und man kann die Folgerung ziehen, dass dieses gleichfalls in der Anwen-

dung bei der Malerei stattfinden möchte. Wir haben bei dem Zinnober bereits dasselbe Beispiel, indem Zinnober, auf nassem Wege bereitet, sogenannter Patentzinnober, gegen Zinnober auf trockenem Wege, als sublimirter, in seiner Anwendung bei der Oblaten- und Siegellackfabrication ganz verschiedene Eigenschaften zeigt. Oblaten und Siegellack, besonders erstere, werden, sobald die rothe Farbe mit ersterem dargestellt werden soll, mehr schwarzroth als hochroth, Siegellack desgleichen, wenn gleich die Farbe des Patentzinnobers feuriger ist als die des sublimirten. Aus diesem Grunde schon verwerfen häufig die Fabricanten bis jetzt genannte Waare, und so viel ich weiss, ist noch kein Mittel vorhanden, diesem Nachtheile auf nassem Wege abzuhelfen. Liegt hier nicht der Fehler in der chemischen Bereitung? Die Thatsache ist vorhanden, während der Theorie und den chemischen Bestandtheilen zufolge kein Unterschied stattfinden sollte. Eben so kann es wohl auch mit dem Ultramarin sein. So wie es nun verschiedene Sorten Ultramarin im Handel giebt, so sind auch ihre Dauer und Verhalten bei ihrer Anwendung verschieden; im Allgemeinen aber glaube ich sagen zu können, dass diese Farbe, wenigstens auf dem künstlichen Wege bereitet, als blauer Farbenkörper dennoch zu sehr überschätzt wurde. Hauptsächlich mag Heyne's Abhandlung über die chemisch-technische Bereitung von Ultramarinfarben etc., ganz im eigenen Interesse geschrieben, viel hierzu beigetragen haben, denn es müssen noch grössere Vervollkommnungen und wohlfeilere Preise durch Concurrenz eintreten, ehe sich die nach sehr grossem Maassstabe angenommenen Vortheile, welche nach diesem Schriftchen der vaterländischen Industrie einen neuen jährlichen Absatz von sechs Millionen Gulden in's Ausland und die Ernährung von 12,000 Familien verschaffen würden, als so glänzende Resultate verwirklichen möchten. Ferner mag auch diese Ueberschätzung daher kommen, dass wir zeither keine blaue Farbe besassen, welche Aechtheit an Luft und Licht zeigte, auch schwefligen und kalischen Ausdünstungen widerstand und nebenbei die Reinheit und Lebhaftigkeit des ächten Ultramarins hatte, als diese. Ob aber bei dem künstlichen Ultramarin, streng genommen, diess bis jetzt der Fall gegen das aus dem Lasurstein gezogene ist, möchte ich verneinen. Sachkenntnissvolle Maler und darunter Künstler ersten Ranges, wie z. B. in München, wollen nach einiger Zeit an mit dem

feinsten künstlichen Ultramarin gefertigten Malereien Abnahme und Veränderung der Farbe wahrgenommen haben. Wahr ist es, dass Firmenschilder, Wagen etc., deren Farbe aus blauem Ultramarin bestand, nach einem gewissen Zeitraume sich ganz in schmuzig-blau verzogen. Die allenthalben in Baiern auf höhere Verordnung mit Ultramarinfarbe angestrichenen Wegsäulen, wozu freilich die beste Sorte nicht genommen worden sein mag, verloren bald alles Ansehen, eben so sah ich selbst, dass das Ultramarin in gemalten Zimmern bald auswitterte und verdarb. Ich will damit keineswegs dieser schönen Farbe ihren Werth abstreiten, denn es ist wohl möglich, dass bei der Fertigung oder Anwendung gefehlt sein konnte, da man bei der Neuheit des Gegenstandes doch noch nicht alle Kenntnisse in jeder Beziehung des Verbrauchs haben konnte.

Dass das grüne Nürnberger Ultramarin zur Zeit noch wenig in Anwendung kam und andere grüne Farben nicht verdrängen konnte, ist bekannt; doch sollen diese Bemerkungen nur dazu dienen, auf dem Wege der Verbesserung und mit Beseitigung alles Geheimhaltens fortzuschreiten, um der Sache ihren wahren Werth zu geben.

XXXVI.

Untersuchungen russischer Mineralien.

Von

R. Hermann.

(3. Fortsetzung.)

Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Verbindungen der Thonerde mit Phosphorsäure.

10) *Ueber die Zusammensetzung des orientalischen Türkises.*

Der ächte orientalische Türkis soll in der Nähe von Muschad (oder Mesched) zwischen Teheran und Herat in Persien vorkommen. Er wird nicht selten als Handelsartikel von bucharischen Kaufleuten nach Moskau gebracht und hier zu den bekannten Schmucksteinen verschliffen.

Die Formen, in welchen der rohe Türkis im Handel vorkommt, sind gewöhnlich aus dem Muttergesteine herausgeschlagene glatte, auch nierenförmige und körnige Stücke. Doch bringen die Bucharen auch hin und wieder Türkis im Muttergestein. Die Angaben der Mineralogen über die Beschaffenheit dieses Muttergesteins sind sehr abweichend. Dasselbe wurde als Thoneisenstein, Thonschiefer, Kieselschiefer und Porphyr bezeichnet. Es ist allerdings nicht leicht, seine Natur aus einzelnen Proben zu bestimmen; doch habe ich mich überzeugt, dass dasselbe zum *Kieselschiefer* gehöre. Derselbe nimmt aber, je nachdem der Quarz, der Thon oder das Eisenoxyd in seiner Mischung vorwaltet, das Ansehen der oben angeführten Gesteine an. Nur Porphyr habe ich nicht in Begleitung von Türkis bemerkt.

Der Türkis durchsetzt diese Gesteine gewöhnlich in Adern von der Dicke einer bis mehrerer Linien. Mitunter bildet er auch mächtigere Ausscheidungen; diese sind dann aber selten rein; sie bilden einen Teig, in dem scharfkantige Bruchstücke des Muttergesteins eingeknetet sind. An anderen Stellen überkleidet der Türkis die Klüfte des Gesteins als ein rauher, mit warzenförmigen Auswüchsen bedeckter Ueberzug. Auf den dem Wetter ausgesetzten Stellen ist diese Art von Türkis gewöhnlich ausgeblichen. Er erscheint dann mit einer schmuzig weissen Rinde überkleidet, die wahrscheinlich dadurch entstanden ist, dass die Atmosphärilien die färbende Kupferoxyd-Verbindung aufgelöst und ausgewaschen haben.

Die Farbe des Türkises ist wechselnd, gewöhnlich grün und blau in sehr verschiedenen Abstufungen. Zu Schmucksteinen werden nur die blauen verschliffen. Grössere und reine Stücke von blauem Türkis finden sich sehr selten, ihr Preis ist daher sehr hoch, in ähnlichem Verhältnisse wie edler Opal. Dagegen haben die geschliffenen kleinen Steinchen, unter Erbsengrösse, nur einen geringen Werth. Man bezahlt hier in Moskau gegenwärtig ungefähr 5 Rbl. Silber für 1000 Stück.

Die äusseren Charaktere des Türkises und sein Verhalten vor dem Löthrohre sind hinreichend bekannt, weshalb ich mich nur auf einige Bemerkungen in dieser Beziehung beschränken werde. Beim Erhitzen zerspringt der Türkis mit Heftigkeit und giebt viel Wasser von brenzlichem Geschmack, aber weder Ammoniak,

noch Flusssäure. Der geglühte Türkis hat seine Farbe verändert und erscheint nun als eine fleckige, schmuzig bräunlich-grüne Masse.

Das Verhalten der Türkise gegen Natronhydrat ist sehr verschieden. Es giebt welche, die nach dem Zusammenschmelzen mit Natronhydrat eine Masse geben, die sich bis auf einen sehr geringen Rückstand in Wasser löst; andere lassen dabei einen bedeutenden Rückstand.

Ich habe zu nachstehenden Analysen a) einen schönen 60 Gran schweren, rein himmelblauen Türkis, der sich bis auf 7 Proc. Rückstand in Natronhydrat löste und ein spec. Gewicht von 2,621 besass, und b) einen grünen Türkis, der nach der Behandlung mit Natronhydrat 25,48 Proc. Rückstand liess, verwandt. Sie enthielten:

	a.	b.
Thonerde	47,45	50,755
Phosphorsäure	27,34	5,640
Wasser	18,18	18,125
Kupferoxyd	2,02	1,420
Eisenoxyd	1,10	1,100
Manganoxyd	0,50	0,600
Kieselerde	—	4,260
phosphorsauren Kalk ($\dot{C}a_3 \ddot{\bar{P}}$)	3,41	18,100
	100,00	100,000.

Der in Natronhydrat löslichere blaue Türkis a. hatte also eine Zusammensetzung, die der des schlesischen Türkises oder des Kalaits von der Jordansmühle sehr nahe kommt. Dieser besteht nämlich nach John aus:

Thonerde	44,50
Phosphorsäure	30,90
Wasser	19,00
Kupferoxyd	3,75
Eisenoxyd	1,80
	99,95.

Die Mischung beider Mineralien kann durch die Formel:

$$\ddot{A}l_6 \ddot{\bar{P}}_3 + 15 \dot{\bar{H}}$$

ausgedrückt werden. Diese Formel giebt nämlich:

		In 100 Theilen:
$6\,\dddot{Al}$	= 3853,98	46,89
$3\,\ddot{\bar{P}}$	= 2676,84	32,57
$15\,\dot{\bar{H}}$	= 1687,50	20,54
	8218,32	100,00.

Dagegen ist der grüne Türkis, wenn er nach der Behandlung mit Natronhydrat einen bedeutenden Rückstand hinterlässt, ein Gemenge aus basisch-phosphorsaurer Thonerde, Thonerde-Silicat, Thonerde-Hydrat und basisch-phosphorsaurem Kalk. Beide Arten von Türkis sind durch blaue oder grüne Kupferoxyd-Verbindungen gefärbt. Es lässt sich nicht leicht sagen, wie diese Kupferoxyd-Verbindungen zusammengesetzt sind. Es können phosphorsaure oder kieselsaure Kupferoxydsalze, oder auch Verbindungen von Kupferoxyd mit Thonerde und Wasser sein. Dagegen muss ich der ziemlich verbreiteten Meinung widersprechen, dass die Türkise ihre Farbe kohlensauren Kupferoxydsalzen, also der Kupferlasur oder dem Malachite verdanken; der Türkis entwickelt nämlich beim Glühen keine Spur von Kohlensäure, was der Fall sein müsste, wenn jene Meinung gegründet wäre.

11) *Ueber Fischerit, ein neues Mineral.*

Ich wurde auf dieses Mineral von dem Hrn. Prof. Tschuroffsky aufmerksam gemacht, der auch die Güte hatte, mir dasselbe zur Untersuchung zu überlassen. Hierbei fand es sich, dass es aus gewässerter phosphorsaurer Thonerde bestehe, aber in Proportionen, die mit keiner bekannten Art von natürlicher phosphorsaurer Thonerde übereinstimmte.

Ich habe dieses Mineral *Fischerit* genannt, zu Ehren meines um die Naturwissenschaften hochverdienten Freundes, des Herrn wirklichen Staatsrathes und Vice-Präsidenten der kaiserlichen Moskau'schen naturforschenden Gesellschaft, Fischer v. Waldheim.

Der Fischerit scheint auch schon von anderen Mineralogen bemerkt, aber für [illegible] Hydrargillit gehalten worden zu sein. Es [illegible] unter den Benennungen von Gib[illegible] in einigen Samml[illegible]

Der Fischerit findet sich in der Gegend von Nischnei Tagilsk in Gesteinen von verschiedener Natur, namentlich in Klüften auf Sandstein und auf Thoneisenstein. Er überzieht diese Gesteine als krystallinische Rinden, die sich ziemlich leicht und als zusammenhängende, schimmernde, durchscheinende Platten von dem Muttergesteine ablösen lassen.

Der Fischerit kommt auch krystallisirt vor in kleinen prismatischen Krystallen, die sechsseitige Säulen zu sein scheinen, deren Form sich aber wegen ihrer Kleinheit nicht mit Sicherheit ausmitteln lässt. Die Krystalle sind durchsichtig, von Glasglanz.

Die Farbe des Minerals ist grün, gewöhnlich lichte grasgrün in's Olivengrüne und Spangrüne.

Der Fischerit ist nicht sehr hart, Härte des Apatits.

Spec. Gew. 2,46.

Das Mineral ist spröde und ziemlich leicht zerreiblich. Beim Erhitzen verliert der Fischerit seine Durchsichtigkeit und grüne Farbe. Er wird dabei schmuzig weiss, stellenweise schwärzlich. Hierbei giebt er viel brenzliches Wasser, aber keine Flusssäure.

Von Soda wird er nicht gelöst. Er schwillt damit auf zu einer bräunlichen Masse.

Mit Borax und Phosphorsalz giebt der Fischerit Gläser, die, so lange sie heiss sind, eine schwache Eisenreaction zeigen; nach der Abkühlung bekommen sie eine deutliche Kupferfarbe.

Mit Kobaltsolution gebrannt, wird der Fischerit schön blau.

Von Salz- und Salpetersäure wird das Mineral nur wenig angegriffen; dagegen wird es durch concentrirte Schwefelsäure vollständig gelöst.

Natronhydrat zersetzt dasselbe ebenfalls vollständig. Wasser löst das damit gebrannte Mineral grösstentheils auf. Hierbei blieben nur 5 Proc. ungelöst. Dieser Rückstand bestand aus 3 Proc. Gangart mit phosphorsaurem Kalk, 1,2 Proc. Eisenoxyd, mit einer geringen Beimengung von Manganoxyd, und 0,8 Proc. Kupferoxyd. In der alkalischen Lösung fanden sich 29,03 Proc. Phosphorsäure und 38,47 Proc. Thonerde. Beim Glühen verlor das Mineral 27,5 Proc. Wasser. Hiernach bestand der Fischerit aus:

Thonerde	38,47 Th.
Phosphorsäure	29,03 -
Wasser	27,50 -
Eisenoxyd } Manganoxyd }	1,20 -
Kupferoxyd	0,80 -
phosphorsaurem Kalk } Gangart }	3,00 -
	100,00 Th.

Diese Mischung entspricht der Formel $\ddot{\ddot{A}}l_6 \overset{...}{P}_3 + 24 \dot{H}$.

Diese giebt nämlich:

		Für 100 Theile:
$6 \ddot{\ddot{A}}l =$	3853,98	41,79
$3 \overset{...}{P} =$	2676,84	28,98
$24 \dot{H} =$	2700,00	29,23
	9230,82	100,00.

12) *Ueber die Zusammensetzung des Peganits.*

Der Peganit wurde bekanntlich von Breithaupt entdeckt und beschrieben. Er findet sich als dünner grüner Ueberzug auf Kieselschiefer bei Strigis in Sachsen. So viel ich weiss, besitzen wir noch keine chemische Untersuchung desselben, auch scheint seine Eigenthümlichkeit noch nicht allgemein anerkannt zu sein, indem ihn noch viele Mineralogen zum Wawellit rechnen. Da der Peganit grosse Aehnlichkeit mit Fischerit hat, so hielt ich es für nöthig, denselben näher zu untersuchen. Hierbei fand es sich, dass er, wie auch schon seine äusseren Eigenschaften vermuthen lassen, in der Mitte stehe zwischen Kalait und Fischerit.

In Betreff der äusseren Charaktere des Peganits verweise ich auf Breithaupt's Beschreibung.

Sein Verhalten vor dem Löthrohre stimmt ganz mit dem des Fischerits überein; nur die Kupferreaction des Peganits ist weniger deutlich als beim Fischerit und Kalait.

Beim Glühen verlor das Mineral 22,82 Proc. Wasser.

Beim Lösen in Natronhydrat blieben 2,20 Proc. Gangart, mit sehr geringen Mengen Kupferoxyd und Eisenoxyd, ungelöst.

In der alkalischen Lösung fanden sich 44,49 Proc. Thonerde und 31,28 Proc. Phosphorsäure.

Der Peganit bestand also aus:

Thonerde	44,49
Phosphorsäure	30,49
Wasser	22,82
Gangart, Kupferoxyd, Eisenoxyd	2,20
	100,00.

Diese Mischung entspricht der Formel:

$$\dddot{Al}_6 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_3 + 18\dot{H}.$$

Diese giebt nämlich:

		Für 100 Theile:
$6\dddot{Al}$ =	3853,9	45,06
$3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ =	2676,9	31,28
$18\dot{H}$ =	2025,0	23,66
$\dddot{Al}_6 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_3 + 18\dot{H}$ =	8555,8	100,00.

13) *Ueber die Zusammensetzung des Wawellits.*

Obgleich wir viele und ausgezeichnet genaue Untersuchungen des Wawellits besitzen, so wollte ich meine Arbeit über die natürlichen Verbindungen der Thonerde mit Phosphorsäure doch nicht schliessen, ohne einen Blick auf dieses ausgezeichnetste Glied dieser Mineralgruppe geworfen zu haben.

Zu nachstehender Analyse habe ich den schönen Wawellit von Zbirow bei Beraun in Böhmen verwandt.

Die Flusssäure wurde durch Glühen des Minerals mit seiner doppelten Menge zuvor glühend geschmolzenen sauren schwefelsauren Kali's in einem Glasrohre, Auffangen des kieselflusssauren Gases in Wasser, Sättigen der Flusssäure mit Ammoniak und Fällen mit salzsaurem Kalk bestimmt. Man erhielt ein Aequivalent von 1,78 Proc., vom Gewichte des Wawellits, Flusssäure.

Beim Glühen verlor das Mineral 28,12 Proc. Flusssäure und Wasser, oder nach Abzug der Flusssäure 26,34 Proc. Wasser.

Beim Lösen des Minerals in Aetznatronlauge blieben 1,20 Proc. Eisenoxyd ungelöst.

In der alkalischen Lösung fanden sich 36,39 Proc. Thonerde nd 34,29 Proc. Phosphorsäure.

Der Wawellit von Zbirow bestand also aus:

Thonerde	36,39
Phosphorsäure	34,29
Flusssäure	1,78
Wasser	26,34
Eisenoxyd	1,20
	100,00.

Andere Wawellite bestanden aus:

	Von Barnstappel.			Von Amberg.	Von Strigis.
	Berzelius.	Fuchs.		Fuchs.	Erdmann.
		a.	b.		
honerde	35,35	37,16	37,20	36,56	36,600
hosphorsäure	33,40	34,84	35,12	34,72	34,064
lusssäure	2,06	28,00	28,00	28,00	27,400
Vasser	26,80				
isenoxyd	1,25				1,000
alkerde	0,50				
	99,36	100,00	100,32	99,28	99,064.

Man sieht, dass diese Untersuchungen so gut wie möglich iter einander übereinstimmen. Dagegen erlaube ich mir zu beerken, dass die von Berzelius für den Wawellit aufgestellte ormel, nämlich: $Al\,Fl_3 + 3\,(\ddot{A}l_4\,\dddot{P}_3 + 18\,\dot{H})$, dessen Mischung cht ganz genau ausdrückt. Diese Formel giebt nämlich 3,06 roc. Fluor oder 3,23 Proc. Flusssäure, eine Quantität, die fast ppelt so gross ist, als die Analysen ergaben. Man könnte vielicht einwenden, dass die Bestimmung der Flusssäure nicht leicht ne Verlust ausführbar sei; dem ist aber nicht so, da diese Bemmung mit keinen besonderen Schwierigkeiten verbunden ist. ebrigens stimmen auch die so leicht und sicher ausführbaren ühverluste der Wawellite nicht mit obiger Formel. Da nämlich e flusssaure Thonerde beim Glühen an der Luft ihre Säure vollindig fahren lässt, so muss der Glühverlust der Wawellite der umme ihres Gehaltes an Flusssäure und Wasser entsprechen. ach obiger Formel müsste der Glühverlust der Wawellite

29,79 Procent betragen. Derselbe betrug aber nur folgende Grössen:

Glühverl. d. Wawellits v. Barnstappel	n. Berzelius	= 28,86	Proc.
- - - - -	- Fuchs a.	= 28,00	-
- - - - -	- - b.	= 28,00	-
- - - - Amberg	- -	= 28,00	-
- - - - Strigis	- Erdmann a.	= 27,40	-
- - - - -	- - b.	= 27,09	-
- - - - Zbirow	nach meinem Vers.	= 28,12	-
		195,47	Proc.
Also im Mittel von 7 Versuchen:		7 = 27,924 %	

Der Glühverlust der Wawellite differirt also von den nach obiger Formel berechneten um 1,866 Proc., eine Grösse, welche die gewöhnlichen Beobachtungsfehler bei Bestimmungen der Art weit übersteigt.

In Folge dieser Betrachtungen erlaube ich mir für den Wawellit die Formel:

$$\dddot{A}l_3 (\overline{F}l\,\dot{H})_3 + 6 (\dddot{A}l_4 \overline{\dddot{P}}_3 + 18 \dot{H})$$

vorzuschlagen. Dieselbe giebt:

			In 100 Theilen:
27 $\dddot{A}l$	=	17364	37,49
18 $\overline{\dddot{P}}$	=	16061	34,68
3 $\overline{F}l\,\dot{H}$	=	739	1,59
108 $\dot{H}$	=	12150	26,24
		46314	100,00.

Der Glühverlust der Wawellite würde also nach dieser Formel 27,83 Procent betragen müssen, was mit dem gefundenen von 27,924 Proc. hinreichend nahe übereinstimmt.

Wir kennen also folgende natürliche Verbindungen der Thonerde mit Phosphorsäure:

Wawellit	$= \dddot{A}l_3 (\overline{F}l\,\dot{H})_3 + 6 (\dddot{A}l_4 \overline{\dddot{P}}_3 + 18 \dot{H})$.
Kalait zum Theil auch Türkis	$= \dddot{A}l_6 \overline{\dddot{P}}_3 + 15 \dot{H}$.
Peganit	$= \dddot{A}l_6 \overline{\dddot{P}}_3 + 18 \dot{H}$.
Fischerit	$= \dddot{A}l_6 \overline{\dddot{P}}_3 + 24 \dot{H}$.

Ausserdem ist mir noch eine natürliche krystallisirte Verbindung von Thonerde mit Phosphorsäure bekannt, welche der Formel. $\dddot{A}l_{12} \overline{\dddot{P}}_3 + 36 \dot{H}$, oder wenn man lieber will, der Formel:

$\ddot{Al}_6 \ddot{P}_3 \dot{H}_{18} + 6 \ddot{Al} \dot{H}_3$ entspricht. Ich muss die nähere Beschreibung derselben aber noch verschieben, da mir zu dieser Arbeit noch einige Data fehlen.

Ueber die natürlichen Verbindungen der Arseniksäure mit Kupferoxyd.

14) *Olivenit. Sogen. Olivenitspath, krystallinischer Olivenit.*

Wir besitzen neuere Untersuchungen dieses Minerals von v. Kobell und von Richardson. Hiernach besteht er aus:

	v. Kobell.	Richardson. a.	Richardson. b.
Kupferoxyd	56,43	56,2	56,65
Arseniksäure	36,71	39,9	39,80
Phosphorsäure	3,36		
Wasser	3,50	3,9	3,55
	100,00	100,0	100,00.

Zu Richardson's Untersuchungen ist zu bemerken, dass er den Phosphorsäure-Gehalt des Olivenits übersehen hat; übrigens sind seine Bestimmungen der anderen Bestandtheile dieses Minerals sehr genau.

Zu nachstehender Analyse habe ich Olivenit aus Cornwall verwandt. Derselbe bestand aus dunkel olivengrünen, bündelförmig vereinigten prismatischen Krystallen von der Härte des Kalkspaths. Spec. Gew. 4,135.

Im Kolben erhitzt, knisterte das Mineral etwas, ohne zu zerfallen oder Glanz und Form zu verändern. Dagegen wurde seine Farbe dabei etwas lichter und reiner grün; auch entwickelte es eine geringe Menge reines Wasser.

Auf Kohle erhitzt, schmilzt der Olivenit und reducirt sich unter schäumender Entwickelung von Arsenikdämpfen zu leicht schmelzbarem weissem Arsenikkupfer, das nach längerer Erhitzung endlich reines rothes Kupfer hinterlässt.

Beim Glühen verlor das Mineral 4,16 Proc. Wasser.

Mit Natronhydrat glühend zusammengeschmolzen und mit Wasser ausgewaschen, blieben 56,38 Proc. Kupferoxyd ungelöst. Dasselbe löste sich in Salzsäure zu einer ganz klaren grünen Flüssigkeit. Mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, löste sich das anfänglich ausgeschiedene Kupferoxydhydrat wieder vollständig

auf; erst nach einiger Zeit setzten sich einige unwägbare Flocken von Eisenoxydhydrat aus dieser Lösung ab. Die natronhaltige alkalische Lösung wurde mit Salzsäure übersäuert, die Arseniksäure durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und das ausgeschiedene Schwefel-Arsenik abgeschieden. In der klaren sauren Flüssigkeit verursachte Aetz-Ammoniak keine Spur von Fällung; dagegen gab salzsaurer Kalk einen reichlichen Niederschlag von basisch-phosphorsaurem Kalk, dessen Gehalt an Phosphorsäure 5,96 Proc. vom Gewichte des Minerals betrug.

Man erhielt also aus 100 Theilen Olivenit:

Kupferoxyd	56,38
Arseniksäure	33,50
Phosphorsäure	5,96
Wasser	4,16
Eisenoxyd	Spur.
	100,00.

Vergleicht man dieses Resultat mit den vorstehend mitgetheilten Analysen von v. Kobell und Richardson, so wird man bemerken, dass der Olivenit in zwei verschiedenen Mischungen vorkommt und dass sein Wassergehalt zunimmt mit seinem Gehalte an Phosphorsäure. Letzterer Umstand deutet darauf hin, dass das in dem Olivenit enthaltene phosphorsaure Kupfersalz mehr Wasser enthalte als das arseniksaure. Von diesen Beobachtungen geleitet, habe ich für den Olivenit folgende Formeln entworfen:

a) $\dot{Cu}_4 \ddot{\bar{P}} \dot{\bar{H}}_2 + 6 \dot{Cu}_4 \ddot{\bar{As}} \dot{\bar{H}}$.

b) $\dot{Cu}_3 \ddot{\bar{P}} \dot{\bar{H}}_2 + 3 \dot{Cu}_4 \ddot{\bar{As}} \dot{\bar{H}}$.

a) giebt:

		in 100 Theilen:	v. Kobell.	Richardson.
28 $\dot{Cu}$	= 13879,6	57,08	56,43	56,65
6 $\ddot{\bar{As}}$	= 8640,5	35,54	36,71	39,80
1 $\ddot{\bar{P}}$	= 892,3	3,67	3,36	
8 $\dot{\bar{H}}$	= 900,0	3,71	3,50	3,55
	24312,4	100,00	100,00	100,00.

b) giebt:

		in 100 Theilen:	nach meinen Versuchen.	nach Richardson.
15 $\dot{\text{Cu}}$	= 7435,5	56,28	56,38	56,20
3 $\ddot{\bar{\text{As}}}$	= 4320,2	32,70	33,50 }	39,90
1 $\ddot{\bar{\text{P}}}$	= 892,3	6,75	5,96 }	
5 $\dot{\text{H}}$	= 562,5	4,27	4,16	3,90
	13210,5	100,00	100,00	100,00.

15) *Holzkupfererz. Sogen. faseriger Olivenit, Wood-Copper.*

Wir besitzen Untersuchungen dieses Erzes von Klaproth und Chenevix. Darnach soll es bestehen aus:

	Klaproth.	Chenevix.
Kupferoxyd	50,62	50,0
Arseniksäure	45,00	29,0
Wasser	3,50	21,0
	99,12	100,0.

Zu Chenevix's zahlreichen Untersuchungen arsenikalischer Kupfererze muss ich bemerken, dass derselbe theils eine sehr fehlerhafte Methode der Analyse angewandt, theils unrichtig bestimmte Mineralien unter Händen gehabt zu haben scheint. Unter seinen Angaben findet sich auch nicht eine Zahl, die der Wahrheit nahe käme.

Zu nachstehender Untersuchung wurde Holzkupfererz aus Cornwall verwandt.

Dasselbe war auf Quarz aufgewachsen, in kugeligen Massen, die aus excentrischen Fasern zusammengesetzt waren. Auf der Oberfläche war das Mineral zu einem lockeren grauen Pulver verwittert. Im Innern hatte es festen Zusammenhang, matten Seidenglanz und lichte bräunlich-grüne Farbe.

Spec. Gew. 3,913.

Im Kolben erhitzt, gab das Mineral wenig Wasser, dabei wurde es dunkler und reiner grün, ohne dabei zu decrepitiren oder seine Form und seinen Glanz zu verändern. Auf Kohle erhitzt, wurde es mit schwacher Explosion und unter Entwickelung von Arsenikdämpfen zu Arsenikkupfer reducirt, welches nach längerem Erhitzen reines Kupfer hinterliess.

Bei der Analyse, die auf vorstehende, beim Olivenit beschriebene Weise angestellt wurde, erhielt man aus 100 Theilen Holzkupfererz:

Kupferoxyd	51,03
Arseniksäure	40,50
Phosphorsäure	1,00
Eisenoxydul	3,64
Wasser	3,83
	100,00.

Geht man von der Annahme aus, dass Eisenoxydul Kupferoxyd und Phosphorsäure Arseniksäure ersetzten, und rechnet man beide auf ihre entsprechenden Aequivalente um, so erhält man für 100 Theile reines Mineral:

Kupferoxyd	54,54
Arseniksäure	41,66
Wasser	3,80
	100,00.

Diese Mischung entspricht der Formel:

$$\dot{Cu}_3 \ddot{\bar{As}} \dot{H}_2 + 3 \dot{Cu}_4 \ddot{\bar{As}} \dot{H}.$$

Diese Formel giebt nämlich:

		berechnet.	gefunden.
15 $\dot{Cu}$	= 7435,5	54,04	54,54
4 $\ddot{\bar{As}}$	= 5760,3	41,87	41,66
5 $\dot{H}$	= 562,5	4,09	3,80
	13758,3	100,00	100,00.

Man sieht also, dass das Holzkupfererz nichts Anderes ist als ein Olivenit, der seinen Gehalt an Phosphorsäure gegen ihr Aequivalent Arseniksäure ausgetauscht hat.

$$\text{Aus: } \dot{Cu}_3 \ddot{\bar{P}} \dot{H}_2 + 3 \dot{Cu}_4 \ddot{\bar{As}} \dot{H} \text{ wurde: }$$

$$\dot{Cu}_3 \ddot{\bar{As}} \dot{H}_2 + 3 \dot{Cu}_4 \ddot{\bar{As}} \dot{H}.$$

16) *Kupferglimmer aus Cornwall.*

Das von mir untersuchte Mineral bestand aus drusig und zellig verbundenen glimmerähnlichen, glasglänzenden, smaragdgrünen, dem Ansehen nach gleichwinkligen sechsseitigen Tafeln.

Spec. Gew. 2,435.

Im Kolben erhitzt, decrepitirte das Mineral mit Heftigkeit und wurde dabei in feinen staubartigen Theilen umhergestreut. Hierbei veränderte es seine grüne Farbe in Schwarz und gab viel reines Wasser.

Das zuvor entwässerte Mineral schmilzt auf der Kohle, giebt Arsenikdämpfe und reducirt sich endlich zu einem schlackigen Kupferkorn.

In Salzsäure löst sich das Mineral leicht und ohne Entwickelung von Gas zu einer grünen Flüssigkeit auf.

Beim Glühen verlor das Mineral 31,19 Proc. Wasser.

Mit Natronhydrat glühend zusammengeschmolzen und ausgewaschen, blieben 44,45 Proc. Kupferoxyd und eine Menge von Eisenoxyd, deren Aequivalent an Oxydul 2,92 Proc. vom Gewicht des Minerals betrug.

In der alkalischen Flüssigkeit fanden sich 3,93 Proc. viertelphosphorsaure Thonerde ($\dddot{Al}_4\ \dddot{P}_3$) und 17,51 Proc. Arseniksäure.

Man erhielt also aus 100 Theilen Kupferglimmer:

Kupferoxyd	44,45
Eisenoxydul	2,92
Arseniksäure	17,51
viertel-phosphorsaure Thonerde	3,93
Wasser	31,19
	100,00.

Betrachtet man das Eisenoxydul als sein Aequivalent Kupferoxyd vertretend und zieht man die phosphorsaure Thonerde als fremdartige Beimengung von der Mischung des Minerals ab, so würde man für 100 Theile reines Mineral erhalten:

Kupferoxyd	49,31
Arseniksäure	18,22
Wasser	32,47
	100,00.

Diese Mischung entspricht der Formel: $\dot{Cu}_8\ \ddot{As} + 24\ \dot{H}$.

Dieselbe giebt nämlich: für 100 Theile.

$8\ \dot{Cu}$	$= 3965,6$	48,9
$\ddot{As}$	$= 1440,8$	17,8
$24\ \dot{H}$	$= 2700,0$	33,3
$\dot{Cu}_8\ \ddot{As} + 24\ \dot{H}$	$= 8106,4$	100,0.

17) *Linsenerz aus Cornwall.*

Wir besitzen zwei Analysen dieses Minerals, die eine von Chenevix, die andere vom Grafen Trolle-Wachtmeister. Von diesen Analysen kann nur die letztere auf das ächte Linsenerz bezogen werden. Darnach besteht es in 100 Theilen aus:

Kupferoxyd	35,19
Thonerde	8,03
Eisenoxyd	3,41
Arseniksäure	20,79
Phosphorsäure	3,61
Wasser	22,24
Kieselerde	4,04
Gangart	2,95
	100,26.

Von diesen Bestandtheilen sind 2,95 Proc. Gangart und 4,04 Proc. Kieselerde als fremdartige Beimengungen abzurechnen. Ausserdem ersetzt das Eisenoxyd sein Aequivalent Thonerde. Nach diesen Correcturen erhält man für die Zusammensetzung von 100 Theilen reinen Linsenerzes nach der Analyse des Grafen Trolle-Wachtmeister:

Kupferoxyd	38,22
Thonerde	11,14
Arseniksäure	22,57
Phosphorsäure	3,92
Wasser	24,15
	100,00.

Das von mir untersuchte Linsenerz bestand aus himmelblauen, durchscheinenden, glasglänzenden, flachen, linsenförmigen Octaëdern von 2,985 spec. Gewicht.

Die Krystalle waren drusig verwachsen und bildeten Gruppen in einer aus Eisenocher, Malachit und Kupferkies gemengten Gangart.

Im Kolben langsam erhitzt, giebt das Linsenerz reines Wasser, ohne dabei zu decrepitiren oder seine Form und seinen Glanz zu verändern. Bei schnellem Erhitzen schwillt es etwas auf und bekommt Risse. In beiden Fällen verliert es seine schöne blaue Farbe und wird dunkel olivengrün.

Auf Kohle erhitzt, entwickelt das Linsenerz Arsenikdämpfe und hinterlässt eine aufgeschwollene Masse, in der sich einzelne Kupferkörner zeigen, die aber nicht zusammenschmelzen.

Durch Glühen verlor das Mineral 25,01 Proc. Wasser.

Mit Natronhydrat glühend zusammengeschmolzen und ausgewaschen, blieben 36,38 Proc. Kupferoxyd und 0,98 Proc. Eisenoxyd. In der alkalischen Lösung fanden sich 10,35 Proc. Thonerde, 3,73 Proc. Phosphorsäure und 23,05 Proc. Arseniksäure.

Man erhielt also aus 100 Theilen Linsenerz aus Cornwall:

Kupferoxyd	36,38
Thonerde	10,85
Eisenoxyd	0,98
Arseniksäure	23,05
Phosphorsäure	3,73
Wasser	25,01.

Diese Mischung entspricht der Formel:

$$3\ \dot{Cu}_8\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}\ \dot{\bar{H}}_{24} + \left.\begin{matrix}\dddot{\bar{Al}}_6 \\ \dddot{\bar{Fe}}_6\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}_3 \\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}_3.\end{matrix}\right.$$

Diese Formel giebt:

		berechnet.		gefunden.		Graf Trolle-Wachtmeister.
$24\ \dot{Cu}$ =	11896,56	36,61		36,38		38,22
$6\ \dddot{\bar{Al}}$ =	3853,98	11,87	$\dddot{\bar{Al}}$	10,85	$\dddot{\bar{Al}}$	8,69
			$\dddot{\bar{Fe}}$	0,98	$\dddot{\bar{Fe}}$	3,69
$6\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ =	8640,48	26,59	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$	23,05	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$	22,57
			$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	3,73	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	3,92
$72\ \dot{\bar{H}}$ =	8100,00	24,93		25,01		24,15
	32491,02	100,00		100,00		101,24.

Das Linsenerz ist also ein Doppelsalz aus 3 Atomen Kupferglimmer mit 1 At. sechstel-arsenik-phosphorsaurer Thonerde.

18) *Kupferschaum.*

Unter der Benennung Kupferschaum fasst man offenbar sehr verschiedenartige Mineralien zusammen.

Ein Kupferschaum meiner Sammlung, von unbekanntem Fundorte, wahrscheinlich vom Altai, hatte folgende Beschaffenheit:

Büschelförmig und kugelig gruppirte, perlmutterglänzende, lichtgrüne, weiche, sehr mild anzufühlende Blättchen von 3,01 spec. Gewicht. Das Mineral kleidet Höhlungen aus in einer aus Zinkspath, mit beigemengtem Rothkupfererz und Malachit, bestehenden Gangart.

Auf Kohle erhitzt, gab das Mineral Zinkrauch, nach dem Wegblasen des Zinks blieb ein Kupferkorn. Von Arsenikgeruch liess sich bei dieser Operation keine Spur bemerken. In Säuren löste sich das Mineral unter Entwickelung von Kohlensäure zu einer grünen Flüssigkeit, die nichts weiter als Salze von Kupfer- und Zinkoxyd enthielt.

Dieser Kupferschaum bestand also aus einer Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit kohlensaurem Zinkoxyd. Von Arseniksäure war keine Spur zu finden.

Dieselbe Beschaffenheit hatte ein von Brooke (*Instit. Journ. XVI.* 274) untersuchter Kupferschaum.

Zu dem Kupferschaum gehört ferner Böttiger's Aurichalcit vom Altai. Derselbe bestand aus:

Zinkoxyd	45,63
Kupferoxyd	28,35
Kohlensäure	16,07
Wasser	9,95
	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel·

$$\dot{Zn}_3 \ddot{C} \dot{H}_2 + \dot{Cu}_2 \ddot{C} \dot{H}.$$

Dieselbe giebt:

3 $\dot{Zn}$	=	1509,69	44,56
2 $\dot{Cu}$	=	991,40	29,26
2 $\ddot{C}$	=	550,00	16,23
3 $\dot{H}$	=	337,50	9,95
		3388,59	100,00.

Der Aurichalcit wäre also ein Doppelsalz aus gleichen Atomen drittel-kohlensaurem Zinkoxyd und Malachit.

Der von Döbereiner untersuchte Kupferschaum von Campiglia bei Piombino bestand aus Kohlensäure, Kupferoxyd, Kalk und Wasser. In diesem Minerale wurde also das Zinkoxyd durch Kalk vertreten. Man könnte es einen Kalk-Kupferschaum nennen.

Ganz anders ist dagegen der Kupferschaum aus Tyrol zusammengesetzt; derselbe enthält, neben Kohlensäure, Kupferoxyd und Kalk, auch noch Arseniksäure. Nach v. Kobell hinterlässt das Mineral nach der Digestion mit Ammoniak 13,65 Proc. kohlensauren Kalk. In der Lösung fanden sich 43,88 Proc. Kupferoxyd und 25,01 Proc. Arseniksäure. Als Verlust ergaben sich 17,46 Proc. Wasser. Es ist wohl nicht wahrscheinlich, dass das Mineral ein Gemenge aus kohlensaurem Kalke mit basischem arseniksaurem Kupferoxyd sei, da eine so bedeutende Einmengung eines so leicht erkennbaren fremdartigen Körpers dem Augenscheine nicht hätte entgehen können. Dagegen scheint das Mineral aus einem Gemenge von basischem arseniksaurem Kupferoxyd mit Kalk-Kupferschaum zu bestehen. Gegen die Annahme einer chemischen Verbindung beider Mineralien spricht der Umstand, dass bei der Digestion des Minerals mit Ammoniak *kohlensaurer* Kalk ungelöst bleibt. Bei einer chemischen Verbindung hätten sich die Bestandtheile nach den Verwandtschafts-Gesetzen ordnen müssen, wobei sich der kohlensaure Kalk in arseniksauren Kalk umgebildet haben würde; bei jener Digestion hätte also arseniksaurer Kalk ungelöst bleiben müssen.

Es bleibt übrigens wünschenswerth, dass der Kupferschaum der bekannteren Fundorte einer neuen Bearbeitung unterworfen werde, um seine Beziehungen zum Aurichalcit und zu den arsenikalischen Kupfererzen besser kennen zu lernen, als diess bisher der Fall ist.

Wir kennen also folgende natürlichen Verbindungen des Kupferoxyds mit der Arseniksäure:

$$\begin{array}{lll}
\text{Holzkupfer} & = & 3\,\dot{\mathrm{Cu}}_4\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{A}}\mathrm{s}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}} + \dot{\mathrm{Cu}}_3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{A}}\mathrm{s}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}_2. \\
\text{Olivenit} & = & 3\,\dot{\mathrm{Cu}}_4\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{A}}\mathrm{s}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}} + \dot{\mathrm{Cu}}_3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}_2,\ \text{auch:} \\
 & & 6\,\dot{\mathrm{Cu}}_4\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{A}}\mathrm{s}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}} + \dot{\mathrm{Cu}}_4\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}_2. \\
\text{Erinit} & = & \dot{\mathrm{Cu}}_4\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{A}}\mathrm{s}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}} + \dot{\mathrm{Cu}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}\ ? \\
\text{Euchroït} & = & \dot{\mathrm{Cu}}_4\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{A}}\mathrm{s}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}} + 6\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}\ ? \\
\text{Kupferglimmer} & = & \dot{\mathrm{Cu}}_8\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{A}}\mathrm{s}} + 24\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}. \\
\text{Linsenerz} & = & \dot{\mathrm{Cu}}_8\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{A}}\mathrm{s}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}_{24} + \left.\begin{array}{l}\dddot{\bar{\mathrm{A}}\mathrm{l}}_6 \\ \dddot{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}\end{array}\right\}\left\{\begin{array}{l}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{A}}\mathrm{s}}_3 \\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}_3.\end{array}\right.
\end{array}$$

Von allen diesen arsenikalischen Kupfererzen findet sich in Russland nur das Holzkupfererz, oder der Faser-Olivenit, und auch

dieser nur sehr sparsam, als einzelne Krystallfasern auf Ziegelerz und kupferhaltigem Letten in den Turginski'schen Gruben bei Bogoslowsk.

19) *Ueber das Vorkommen von gediegenem Zinn in den Ural'schen Goldseiffen.*

Schon vor längerer Zeit erhielt ich von Hrn. v. Fischer ein Metallkorn zur Untersuchung, welches derselbe von dem Hrn. Major v. Wangenheim unter der Bezeichnung eines eigenthümlichen Metalles vom Ural erhalten hatte. Dieses Metallkorn bestand aus einem weissen ductilen Metalle, dem einige kleine Goldkörnchen anhingen. Bei näherer Untersuchung fand es sich, dass das weisse Metall aus Zinn mit einer geringen Menge Blei bestand. Da ich nichts Näheres über das Vorkommen jenes Metalles erfahren konnte, so hielt ich es für ein Kunstproduct und glaubte, dass jene Goldkörnchen künstlich mit Schnellloth zusammengelöthet worden wären. Kürzlich erhielt ich aber von Hrn. v. Wagner aus Slatoust eine Probe der dem dortigen Waschgolde beigemengten fremden Metalle. Dieselben bestanden grösstentheils aus Osmium-Iridium. Doch fielen mir einige Körnchen dadurch auf, dass sie grau angelaufen waren. Bei näherer Prüfung ergab sich, dass diese Metallkörner dieselbe Beschaffenheit hatten wie das obige. Sie bestanden nämlich grösstentheils aus Zinn, mit einer geringen Beimischung von Blei. Das Gold der Seiffenwerke der Umgegend von Miask wird also von geringen Mengen *gediegenen* Zinns begleitet.

XXXVII.

Einige Notizen über rothes und blaues Glas.

Vom

Prof. Dr. **Schubarth.**

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1844. 3. Lieferung.)

I. Dass die Alten die Kunst verstanden, Glas durch Kupferoxydul roth zu färben, ist bekannt. Plinius in seiner *Hist. natural.* 36. Buch, Cap. 66 u. f. erzählt vom Glase Folgendes:

„Man begnügte sich bald nicht mehr, zur Bereitung des Glases das Nitrum (kohlensaures Natron) anzuwenden, sondern setzte auch Magnetstein hinzu. Eben so wurden vielerlei glänzende Steine, Muschelschalen und Sand gebrannt. Man erzählt sogar, dass in Indien Glas aus Krystall (Bergkrystall) gefertigt werde. Man schmelzt das Glas mit leichtem und gedörrtem Holz, setzt auch Kupfer (*Cyprium*) und Ophirisches Nitrum hinzu. Es wird, gleich dem Erz, in mehreren Oefen geschmolzen; daraus entstehen Massen von dicker (d. i. undurchsichtiger), schwärzlicher Farbe. Dieselben werden dann von Neuem geschmolzen und gefärbt. Einiges Glas wird geblasen, anderes geschliffen (*torno teritur*), auch nach Art des Silbers mit dem Grabstichel verziert (geschnitten), besonders zu Sidon, welches früher durch seine Glashütten berühmt war.“

„Jetzt wird aber auch an der Mündung des Flusses Vulturnus, zwischen Cumae und Literaum, der weisse Meeressand zerstampft und gemahlen, mit 3 Theilen Nitrum (kohlensaurem Natron) dem Gewicht oder Gemäss nach vermischt, geschmolzen und sodann in andere Oefen gebracht. Hier bildet sich Fritte (*ammonitrum*, d. h. eine Verbindung von Sand und Nitrum), welche umgeschmolzen reines Glas giebt.“

„Zu den Glassorten zählt man auch die Obsidiane, welche dem Steine sehr ähnlich sind, den Obsidius in Aethiopien entdeckte, von ganz schwarzer Farbe, zuweilen auch durchscheinend. Obsidian wird durch eine künstliche Färbung gefertigt, zu Speisegeräthen verwendet, eben so durch und durch rothes Glas, das undurchsichtig ist und *haematinon* heisst (blutroth); desgleichen weisses, gelbes, auch Nachahmungen von Hyacinth und Saphir und in anderen Farben. Keine andere Substanz ist bildsamer und eignet sich mehr zum Gefärbtwerden als Glas.“ — An zwei anderen Stellen sagt Plinius (Buch 37. Cap. 26, 75 und 76), dass auch die Carbunkelsteine, Smaragde u. a. m. durch gefärbte Glasflüsse nachgeahmt würden; man könne aber diese, so wie andere Nachahmungen von Edelsteinen, durch Weichheit und Brüchigkeit, so wie durch geringeres Gewicht von den ächten unterscheiden. Auch enthielten sie oft Bläschen, die wie Silber glänzen.

Dass antikes rothes Glas *Kupferoxydul* enthält, hat Klap-

roth *) durch die Analyse einer Glaspaste bewiesen, welche in der Villa des Tiberius auf der Insel Capri gefunden worden war. Dieselbe enthielt in 200 Theilen 15 Theile Kupferoxyd, 15 Bleioxyd, 7 Eisenoxyd, 11 Thonerde, 13 Kalk, 130 Kieselerde. Die Bestimmung der Menge des Kupferoxyds geschah dadurch, dass die kupferhaltende Lösung mittelst Eisen gefällt und 12 Gran metallisches Kupfer erhalten wurden; diese entsprechen aber nur 13,46 Kupferoxydul oder 6,73 Proc. Die Undurchsichtigkeit des Glases rührte jedenfalls von der bedeutenden Menge des Kupferoxyduls in Verbindung mit Thonerde her. Das mit Kupferoxydul gefärbte Glas ist meist undurchsichtig, weshalb man, um ein durchsichtiges rothes Glas zu erhalten, farbloses mit rothem überfängt, wodurch das letztere ungemein dünn ausgestreckt wird. — Klaproth glaubt, die Alten hätten das vorn erwähnte undurchsichtige blutrothe Glas (*haematinon*) nicht aus den Bestandtheilen zusammengesetzt, sondern wahrscheinlich Kupferschlacke geschmolzen und in Tafeln gegossen. Dem sei nun wie ihm wolle, so bleibt doch immer die Bemerkung des Plinius interessant, dass beim Glasschmelzen *Kupfer* (*cyprium*) zugesetzt werde.

Es fragt sich: Kann metallisches Kupfer Glas färben? Allerdings, denn erstens enthält das Kupfer nicht selten Oxydul in sich (es kann bis 2 Procent enthalten und noch die Hammergahre besitzen, ja unter Umständen an 13 Proc. davon enthalten); zweitens kann sich Kupfer durch den Glassatz in der Hitze auch oxydiren, namentlich wenn Salpeter, Braunstein, Mennige sich in demselben befinden. Einen Beleg dazu giebt der von Guyton de Morveau erzählte Fall, dass zu St. Gobin ein kupferner Löffel in einen Glashafen fiel und das Glas roth färbte **). Dieser Hafen wird im *Conservatoire des arts et métiers* in Paris aufbewahrt.

Cooper ***) analysirte ein altes Rubinglas, welches Ueberfangglas war; er entdeckte darin Kupferoxydul, Eisenoxyd, Silberoxyd, Kalk, Kieselerde, (Natron). Also auch in diesem rothen Glase befand sich neben dem Kupferoxydul Eisenoxyd, worauf wir später zurückkommen werden.

*) Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper, Bd. VI. S. 136.

**) *Annales de chimie. I. Série, T. LXXIII. p.* 120.

***) *Annals of philosophy, Vol. VII. p.* 105. — Dingler's polyt. *Journal, Bd.* XIV. S. 122.

Der Florentiner **Anton Neri** giebt in seiner von **Kunckel** übersetzten Glasmacherkunst mehrere Methoden an, Kupfer zum Behuf der Darstellung von rothem Glas zu calciniren und das sogenannte *Ferretum* zu bereiten. Mit Hülfe dieses Ferretum lehrt er nun rothes Glas fertigen *). Man soll auf 20 Pfund Fritte zu Krystallglas 1 Pfd. weisses helles Glas, 2 Pfd. calcinirtes Zinn nehmen, Alles zusammenschmelzen und dann von Stahlfeilicht und gepulvertem Hammerschlag von jedem 2 Loth hinzusetzen. Nimmt man zu viel von dem Eisenpulver, so wird das Glas schwarz statt dunkelgelb. Nun setzt man $1\frac{1}{2}$ Loth Ferretum mehrmals hinzu, bis die rechte blutrothe Farbe erschienen ist. Man soll das Glas schnell verarbeiten, damit es nicht durchgehe und schwarz werde; ein Zusatz von Eisenhammerschlag soll das im Durchgehen begriffene Glas wieder herstellen können. **Kunckel** sagt von diesem Recept **), dass das Glas, darnach gefärbt, sehr dunkelroth werde, so dass man, *wenn dasselbe nicht überaus dünn ausgeblasen werde*, die Röthe nicht erkennen könne, und bemerkt dabei, das Feuer müsse ganz besonders regiert werden. Er könne aber neben dem schönsten Rubin auch das feinste Roth machen (nämlich mit Goldpurpur), wovon später mehr.

An einer anderen Stelle ***) giebt **Neri** folgende Vorschrift: Man soll 6 Pfd. Bleiglas mit 10 Pfd. gewöhnlichem Glase zusammenschmelzen und Ferretum hinzuthun, auch etwas Weinstein. Wenn die Farbe zu dünn, etwas Hammerschlag und Weinstein. Auch lehrte er einen Zusatz von Weinstein und Rus, Zinnasche, Eisenoxyd. **Merret** lehrt sogar Zinnober hinzufügen! — Diess der Zustand der Verfertigungsweise von Rubinglas durch Kupferoxydul bei den Alten und bis zum 18. Jahrhundert.

Es leuchtet ein, dass die Zusätze von Eisenpulver, Eisenhammerschlag (Oxydul-Oxyd), Weinstein, Rus, ja selbst Zinnober, als Mittel dienen sollen, der etwaigen höhern Oxydation des Kupferoxyduls zu Oxyd entgegen zu treten, dadurch den Uebergang in's Dunkelgrüne zu hindern. Diese wichtige Wirkung des Eisens muss schon den Alten bekannt gewesen sein, da nach **Klaproth's** Analyse die antike rothe Glaspaste neben dem

*) Kunckel's *Ars vitraria, p.* 95.

**) S. 101 a. a. O.

***) S. 164 a. a. O.

Kupferoxydul Eisenoxyd enthielt, so auch das von Cooper untersuchte Ueberfangglas.

In keiner Angabe von Neri, Kunckel wird aber des Umstandes erwähnt, dass das rothe Glas nur als *Ueberfangglas* brauchbar sei. Letzterer sagt zwar (vergl. das Vorstehende), es müsse sehr dünn aufgetrieben werden, wenn es durchsichtig und roth erscheinen solle, was man als eine derartige Andeutung gelten lassen kann; allein es findet sich in den Werken beider keine Anleitung, Ueberfangglas darzustellen. Und doch haben die Alten diese Kunst ausgeübt (siehe vorn), und alles rothe Glas in den Glasmosaiken der alten Kirchenfenster ist durch Kupfer gefärbtes Ueberfangglas. Später kam die Kunst, Glas mittelst Kupferoxydul zu färben, fast ganz in Vergessenheit, ja man ging selbst so weit, es zu bezweifeln, dass auf diesem Wege rothes Glas überhaupt dargestellt worden sei, und war geneigt zu glauben, alles rothe Glas enthalte Goldpurpur!

Dieser Umstand veranlasste unsern Verein vor 20 Jahren, eine desfallsige Preisaufgabe zu stellen, welche von dem Dr. Engelhardt, zu Zinsweiler bei Strassburg, gelöst wurde. Dieser lehrte folgendes Verfahren *): Zu einem Mennige haltenden Glassatz werden auf 5 Pfd. 4 Loth Kupferoxydul und 4 Loth Zinnoxydul, und ist derselbe nicht bleihaltig, auf 2 Pfd. Kies 3 Loth von jedem zugefügt. Zu Scharlach wird Kupfer-, Zinn- und Eisenoxydul, von jedem $1\frac{1}{2}$ Loth auf 25 Pfd. Glassatz angewandt. Ist das Glas durchgegangen, so kann durch Weinstein, Kohlenstaub, Rus geholfen werden. Mit diesem rothen Glase wird weisses Glas überfangen. — Das Verfahren wurde auf der Hoffnungsthaler Glashütte in Schlesien geprüft und bewährt gefunden.

Vergleicht man die so eben angeführte prämiirte Methode, rothes Glas darzustellen, mit der von Neri, so beruht der Unterschied nur darin, dass 1) Zinnoxydul und Eisenoxydul als Reductionsmittel angegeben sind, während früher letzteres allein vorgeschrieben wurde, und 2) eine Angabe mitgetheilt wird, wie man weisses Glas mit rothem überfangen kann. Neri erwähnt allerdings auch einen Zusatz von calcinirtem Zinn (siehe vorn), allein hierunter ist nur Zinn*oxyd*, nicht Zinn*oxydul* gemeint.

---

*) Verhandlungen des Gewerbvereins, 1828. S. 15.

Man hat auch angegeben, dem Glase Kupferoxyd zuzusetzen und etwas metallisches Zinn auf den Boden des Glashafens zu legen, oder statt desselben etwas Eisen, wenn die Farbe scharlachroth sein soll *).

Man bedient sich seit längerer Zeit weder des Zusatzes von Zinnoxydul, noch von Zinn oder Eisen, sondern man wendet den käuflichen Kupferhammerschlag an, vermeidet alle oxydirenden Zusätze zum Glassatz, namentlich Salpeter, und fügt Zinnasche zu. Mit einem Wort, man bedient sich des alten Neri'schen Verfahrens selbst ohne Eisen. Der Zusatz von Zinnasche ist gleichgültig, er kann eben so gut auch unterbleiben, und die Farbe kommt dennoch hervor. Hinsichts des Kupferhammerschlages ist zu bemerken, dass derselbe in der Hauptsache Kupferoxydul ist, nicht Kupferoxyd. Marchand stellte durch Calcination eines dicken Kupferdrahts diese Substanz dar und fand nur Kupferoxydul **). Der Satz zur Darstellung eines rothen, zum Ueberfangen bestimmten Glases besteht aus Kies, vieler Mennige, Kupfer- und Zinnasche; er wird mehrmals geschmolzen und ausgeschöpft, zuletzt, mit $\frac{1}{3}$ Krystallglasschmelze (Schmelze von dem Glase, welches überfangen werden soll) vermischt, längere Zeit geschmolzen. Ist das rothe Glas zu dunkel, so wird noch ungefärbtes Bleiglas und Krystallglasschmelze zugesetzt. Man bemerkt nicht selten, dass sich während des Schmelzens metallisches Kupfer absetzt und das Glas grün wird, eine Folge der Trennung des Kupferoxyduls in Oxyd und Metall, die auch sonst bekanntlich stattfindet, z. B. bei der Umwandlung von schwefelsaurem Kupferoxydul in schwefelsaures Kupferoxyd unter Abscheidung von Cementkupfer.

II. Von einer Färbung des Glases durch *Gold* ist bei den Alten keine Spur zu finden, eben so wenig kann genau angegeben werden, von wem zuerst und in welchem Jahre Glas durch ein Goldpräparat roth gefärbt worden ist. Kunckel bediente sich im 17. Jahrhundert eines Goldpräparats, welches er nie bekannt gemacht hat, von dem aber jetzt sicher bekannt ist, dass

*) *The London and Edinburgh philosophical Magazine, Dec.* 1836. *p.* 456, in Dingler's polyt. Journal, Bd. LXV. S. 141.

**) Dies. Journ. Bd. XX. S. 505.

es Goldpurpur war (siehe weiter unten). Es scheint aber, als hätten bereits vor ihm Andere ein Goldpräparat dazu angewandt, obschon Kunckel dieses läugnet. So hat z. B. Andr. Cassius den Goldpurpur zu bereiten gelehrt *) und damit Glas zu färben versucht, was ihm aber — nach Kunckel's Zeugniss — nicht sonderlich gelungen sein soll; eben so Orschall, der in seinem Buche „*Sol sine veste*" das gleiche Verfahren beschrieb und die Darstellung des Rubinflusses lehrte. Kunckel hat in seiner Glasmacherkunst nirgend etwas erwähnt, wie er das Glas durch Gold roth färbe. Er sagt S. 101: „Ich kann das feinste Roth machen; weil es mir aber gar viel Zeit, Mühe und Arbeit gekostet und eine sehr rare Sache ist, als wird mich Niemand verdenken, dass ich es für diessmal nicht gemein mache." Auf gleiche Weise drückt er sich S. 192 aus.

Bekanntlich hatte Kunckel unter der Regierung des grossen Kurfürsten Friedrich Wilhelm, dessen geheimer Kammerdiener er war, ein chemisches Laboratorium und Glashütte auf der Pfaueninsel bei Potsdam. Dreissig Jahre nach seinem Tode, 1733, wurde die Hütte nach Zechlin verlegt; auch hier fertigte man, nach alten Kunckel'schen Recepten, Goldrubin. Eins dieser, nach welchem man vorzugsweise bisher gearbeitet hatte, wurde von dem jetzigen Besitzer der Zechliner Hütte, Herrn Regierungsrath Metzger, 1836 in den Verhandlungen des Gewerbvereins S. 35, bei Gelegenheit der von dem Herrn Dr. Fuss gemachten Angaben, Goldglas zu verfertigen, veröffentlicht. Nach demselben wird Gold- und Zinnauflösung zusammen in Brunnenwasser geschüttet, die ganze Flüssigkeit mit dem Krystallglassatz gemischt, abgedampft und dann geschmolzen. Auf 12 Pfd. Krystall 1 Ducaten.

Dass übrigens schon vor hundert Jahren bekannt war, dass Kunckel sich des Goldpurpurs zum Rothfärben des Glases bediene, zeigt eine Stelle in Teichmeyer's Chemie (1739), wo es heisst: „Das rothe Kunckel'sche Glas erhält man durch Schmelzen des Glases mit durch Zinn niedergeschlagenem Goldkalk. Letzter soll aus einer verdünnten Goldlösung mittelst Zinnblech, welches eingetaucht wird, gewonnen werden."

---

*) Sein Sohn machte das Verfahren 1685 bekannt.

Wenn nun in einer Mittheilung über Goldglas *) vor Kurzem die Behauptung aufgestellt worden ist: es sei *bisher* für wesentlich nothwendig gehalten worden, dem Glase fertigen Goldpurpur, oder neben der Goldlösung noch Zinnoxyd hinzuzufügen, so werden folgende Thatsachen dagegen zeugen.

Schon Neri, welcher zu Ende des 16. und Anfang des 17. Jahrhunderts lebte und mit allerlei Glasfärbungen sich beschäftigte, giebt (a. a. O. S. 169) an, man solle Gold in Königswasser lösen, die Lösung abdampfen, die Masse calciniren und dann dem gereinigten Glase zusetzen. Kunckel sagt davon: es gehöre mehr dazu, das Gold dahin zu bringen, dass es dem Glase seine rothe Tinctur mittheile und dasselbe in Rubin und Carfunkel verkehre. Er tadelt das Verfahren zweifelsohne, weil er das seinige für besser hielt. Und doch ist erwiesen, dass ohne alles Zinn feines Goldpulver das Glas roth färbt (siehe weiter unten). Libav sagt, man könne mit der rothen Tinctur des Goldes (Goldlösung in Königswasser) Krystallglas färben und Rubin bereiten, und Merret fügt hinzu, dass es derselbe sehr genau errathen habe (a. a. O. S. 318).

Wollte man nun auch diese älteren Angaben, dass Goldpulver, oder Goldlösung *ohne alles Zinnoxyd*, im Stande sind, Glas roth zu färben, nicht gelten lassen, obschon sie klar und deutlich lehren, blos Goldlösung dem Glassatze zuzusetzen, so liefern noch, unter mehreren anderen, folgende neuere Angaben Beweise dafür. Golfier-Besseyre **) theilt mit, dass Douault-Wieland sein rubinrothes Glas nur mit Goldchlorid färbt. Er selbst erhielt Glasmassen von allen prismatischen Farben, indem er Goldpurpur, Goldchlorid, Knallgold, oder metallisches Gold anwandte. Fuss ***) führt an, dass die Compositionsbrenner in Böhmen Goldauflösung (nichts weiter) dem Glassatz zufügen. In der Meinung, es müsse im Glase der Cassius'sche Goldpurpur erzeugt werden, schrieb er dann noch einen Zusatz von Zinnoxyd vor, der aber ganz wegfallen kann und nicht nothwendig ist. — In einem Aufsatze über Glasmalerei vom Jahre 1836 (siehe vorn)

---

*) Poggendorff's Annalen, Bd. LXI. S. 144.

**) *Journal de Pharmacie, Février* 1834. *p.* 65, in Dingler's polyt. Journ. Bd. LI. S. 375.

***) Verhandlungen des Gewerbvereins, 1836. S. 21.

wird ausdrücklich erwähnt, dass metallisches Gold, eben so gut als Goldoxyd und Goldpurpur, das Glas roth färbt.

Hieraus dürfte gefolgert werden, dass man bereits seit länger als einem Jahrhundert weiss, dass ohne allen Purpur und ohne Zusatz von Zinnoxyd, Glas durch Goldpräparate und metallisches Gold roth gefärbt wird. Die böhmischen Glashütten, die schlesischen, wenden insgesammt blos Goldchlorid, *ohne allen Zusatz von Zinnoxyd*, an und erzeugen schönes Rosa- und carminrothes Glas.

Es drängt sich hier die Frage auf: kann sich *metallisches Gold* im Feuer oxydiren und zu rothem Oxyd werden?

Es ist bekannt, das Gold Tage lang geschmolzen werden kann, ohne sich zu oxydiren, dass es durch Salpeter im Schmelzen nicht verändert wird; dass Goldchlorid bei gelinder Wärme sich zerlegt und metallisches Gold hinterlässt, desgleichen Knallgold, Goldoxyd. Sollte man nun wohl annehmen dürfen, dass, im Gegensatz zu diesen anerkannten Thatsachen, das aus dem Goldchlorid durch Hitze sich ausscheidende, so wie das dem Glassatze zugesetzte metallische Gold sich in letzterem, bei sehr bedeutender *Hitze*, oxydire, im Glase als kieselsaures Goldoxyd farblos aufgelöst sei und dann bei gelindem *Anwärmen* sich zum rothen Suboxyd reducire?

Reibt man metallisches Gold mit einer zwanzigfachen Menge Emailfluss, so entsteht eine rosenfarbene Masse ohne allen Metallglanz. Glüht man ein inniges Gemenge von gebranntem und gepulvertem Quarz und feinem Gold bei 110° Wedgwood längere Zeit, so erscheint derselbe rosenroth gefärbt*). Betrachtet man eine durch langen Gebrauch abgenutzte Vergoldung von Porcellan, so erscheint dieselbe stellenweise — wo gerade das Gold recht abgerieben ist — roth. Lässt man durch einen feinen Golddraht den Entladungsschlag einer starken Batterie, selbst in einem von Sauerstoff entleerten Raume schlagen, oder lässt man Gold vor dem Knallluftgebläse sich verflüchtigen, so erhält man einen zarten purpurnen Staub. Wird Knallgold in einem silbernen Gefässe detonirt, so bleibt ein feiner purpurner Staub; wird dasselbe mit Kieselerde vermischt erhitzt, so bleibt letztere roth

---

*) *Annals of philosophy*, *Vol. II. p.* 182, 337, in Schweigger's *Journ.* d. Chemie, Bd. XXXIII. S. 239. Bd. XXXIV. S. 252.

gefärbt zurück. — In allen diesen Fällen ist das Gold nur unendlich fein zertheilt, nicht oxydirt.

Zersetzt man eine Goldlösung in Königswasser durch Zusatz von Oxalsäure bei gelinder Wärme, wobei sich kohlensaures Gas und Salzsäure bilden, so erscheint, bei durchgehendem Lichte, die Flüssigkeit grün, namentlich blau, und ein zartes bräunliches Pulver, an den Glaswänden gelb, metallisch glänzend, scheidet sich ab. Hier wird nicht gezweifelt, dass das blaue, grüne, braune, ja selbst unter Umständen schwarze Pulver fein zertheiltes Gold in metallischem Zustande sei.

Behandelt man Goldchlorid mit Eiweiss und setzt den Niederschlag dem Sonnenlichte aus, so wird derselbe roth. Befeuchtet man die Haut mit Goldlösung, so entstehen rothe Flecke. Seide, mit Goldchlorid getränkt, wird am Lichte blau, grün, purpurroth gefärbt. Ist hier Goldoxyd entstanden, hat das aus der Verbindung mit Chlor geschiedene metallische Gold sich durch die Mitwirkung des Tageslichtes etwa oxydirt? Gewiss nicht.

Ueber die Natur des Cassius'schen Goldpurpurs sind bekanntlich die Meinungen der Chemiker noch getheilt, es fehlt an einem sogenannten *experimentum crucis*, an einem entscheidenden Versuche, ob das Gold als rothes Suboxyd, oder als fein zertheiltes Metall in demselben vorhanden sei. Diess ist aber für unsern Fall völlig gleichgültig, denn Niemand wird läugnen, dass, wenn fertiger Goldpurpur dem Glassatze zugefügt wird, derselbe in der Hitze, in welcher Gold schmilzt, sich zersetzen und das in ihm vorhandene präsumtive Goldoxyd sich reduciren muss. Nun ist aber die Hitze in einem Krystallglasofen weit höher als die des schmelzenden Goldes (32° W.), sie steigt während des Schmelzens über die des Schmelzpunctes von grauem Roheisen (130° W.). Selbst die Vertheidiger der Ansicht, dass im Goldpurpur ein rothes Oxyd enthalten sei, geben an, dass nach dem blossen Glühen, wobei kein Sauerstoffgas sich entwickelt und die Farbe unverändert bleibt, kochende Salzsäure, auf den Goldpurpur gegossen, *metallisches* Gold hinterlasse.

Behandelt man ein Gemisch von Goldpurpur und Borax oder Bleiglas, desgleichen ein Gemenge von Blattgold mit denselben Substanzen, in der Hitze, so zersetzt sich der Purpur bei der Temperatur des schmelzenden Goldes, es sammeln sich kleine Goldkügelchen am Bodes des Gefässes. Erhöht man die Hitze, so

färbt sich der Borax, oder das Bleiglas, gelb, sodann bräunlich-gelb, grün und bläulich-grün, orange, dunkel orange, endlich purpurroth, je nachdem die Hitze mehr oder weniger verstärkt wird und anhält.

Dass diese von Golfier-Besseyre (a. a. O.) mitgetheilte Thatsache wahr ist, davon habe ich mich durch einen Versuch in einem Glasofen überzeugt. Es wurde chemisch reines niedergeschlagenes Gold mit Kienrus fein abgerieben, mit einem Minium-Glassatz innig gemengt und das Gemisch geschmolzen. Das Glas war in den oberen Partien völlig farblos, darunter grünlich-gelb, topasgelb, gelbbraun, dunkelrothbraun, ja an einzelnen kleinen Stellen am Boden schon trübe und lebrig. Hr. Hütten-Inspector Pohl theilte mir mit, dass ein mit wenig Goldchlorid gemischtes Bleiglas ($\frac{1}{2}$ Ducaten auf 68 Pfd. Glassatz) nach dem Schmelzen und Abkühlen gewöhnlich grün aussehe, auch wohl stellenweise schon roth angelaufen sei. Schmelzt man dagegen Krystallglas, welches nur eine Kleinigkeit Mennige, dagegen aber Borax enthält, mit der Lösung von 6 Ducaten auf 48 Pfd., so erhält man nach 6 bis 7stündiger Schmelzung ein völlig farbloses Glas, welches schon bei der Verarbeitung zu Zapfen (es ist zum Ueberfangen bestimmt) während des Abkühlens roth anläuft. Knox *) führt an, dass Gold, mit Glas geschmolzen, dasselbe, je mehr Kieselerde im Glassatze enthalten sei, desto dunkler grün färbe; werde die Hitze erhöht, so zeige sich eine blassrothe Farbe.

Bekanntlich bleibt das goldhaltige farblose Krystallglas farblos, wenn man es *sehr allmählig* erkalten lässt, im Gegentheil läuft es roth an; eben so wenn man das farblose Glas auf eine gelinde Dunkelroth-Glühhitze bringt. Es erfolgt das Anlaufen, wie Splittgerber **) neuerdings gezeigt hat, in atmosphärischer Luft, in Sauer- und Wasserstoffgas, in Sand, Kohlenstaub, Zinnoxydul eingepackt, in schmelzendem Salpeter und chlorsaurem Kali, welche Sauerstoffgas entwickeln, Beweise genug, dass hier weder Oxydation, noch Reduction von Einfluss ist, sondern lediglich eine durch die Wärme bedingte Veränderung in dem Molecülärzustande des Goldes.

---

*) Dies. Journ. Bd. XX. S. 503.

**) Poggendorff's Annalen a. a. O.

Golfier-Besseyre bemerkt, dass, wenn man ein roth angelaufenes Glasstück zum Fluss bringt, einige Zeit darin erhält und es dann recht langsam erkalten lässt, es sich entfärbt, und wenn man es dann wieder erwärmt, es neuerdings roth anläuft, mit einem Stich in's Violette. Wiederholt man den Versuch, so soll es sich violett, dann blau färben, endlich sich ganz entfärben, so dass es gar keine Farbe mehr zeigt. Auch Splittgerber erwähnt das Entfärben, behauptet aber, nur durch die Hitze des Sauerstoffgasgebläses zum Entfärben des roth angelaufenen Glases gelangt zu sein; ferner dass beim Anlaufen eine Verminderung des specifischen Gewichtes stattfinde, indem farbloses Goldglas eine Dichtigkeit von 2,606 hatte, das angelaufene aber 2,601 und 2,598; letzteres hatte feine Sprünge erhalten.

Wird Goldglas bei der Bearbeitung an der Pfeife mehrmals kalt und wieder heiss, auch zu stark erhitzt, so wird es lebrig, es nimmt eine hellbraune Farbe an, wird trübe und kann nicht wieder roth werden. Das lebrig gewordene Glas zeigt bei durchgehendem Lichte stellenweise eine schön blaue und grünblaue Färbung; mit blossem Auge entdeckt man kleinere und grössere Goldkörnchen darin. (Dieser Zustand hat die grösste Analogie mit einer verdünnten, mit Oxalsäure vermischten und gelind erwärmten Goldsolution.) — Stücke farblosen Goldglases, welche *plötzlich* erkaltet, sind nicht mehr zum Anlaufen zu bringen, sie bleiben farblos.

Kehren wir nun zum Schluss nochmals auf die vermeintliche Ursache der Rothfärbung des Goldglases zurück, so dürfte Folgendes als bewiesen sich herausstellen:

1) Zur Erzeugung eines rothanlaufenden Goldglases ist weder ein Zusatz von fertigem Goldpurpur, noch von Zinnoxyd mit Goldchlorid, um im Glase den vermeintlichen Goldpurpur zu bilden, oder statt Zinnoxyd Antimonoxyd erforderlich.

2) Man kann Glas, sowohl stark bleihaltiges, leicht schı res, als auch Kalikrystallglas, welches nur äussei Bleioxyd enthält (in 48 Pfd. $\frac{3}{8}$ Pfd.), durch ı von Goldchloridlösung, ja selbst durch metallisches Gold, in Goldglas verwand anläuft.

3) Wendet man Goldpurpur an, so wir schmelzen zersetzt, metallisches Gol

4) Reibt man feines Gold mit pulverigen harten Substanzen zusammen, so erhält man rothe Gemische.

Höchst wahrscheinlich erscheint die Meinung, dass:

1) das Gold im farblosen Goldglase *nicht als kieselsaures Oxyd vorhanden sei*, denn a) hat noch Niemand kieselsaures Goldoxyd auf nassem oder trocknem Wege dargestellt, und b) möchte es doch mehr als zweifelhaft sein, dass, da das Goldoxyd sich nicht als Base verhält, sondern sich in Säuren nur löst, ohne sie zu neutralisiren, ohne mit ihnen stabile Verbindungen einzugehen, die Kieselsäure das Goldoxyd aufnehmen und ein so beständiges Salz bilden solle, *welches selbst die höchsten Hitzegrade ohne Zersetzung auszuhalten im Stande sei*; c) hat noch Niemand gezeigt, dass sich fein zertheiltes Gold in der Hitze oxydire und Goldoxyd, ohne sich zu zersetzen, nur die Dunkelrothglühhitze aushält.

2) Die Existenz eines intermediären Goldoxyds von rother Farbe ist zweifelhaft, indem es noch von keinem Chemiker dargestellt worden und offenbar mit der rothen Substanz verwechselt wird, die man durch feine Zertheilung des Goldes auf mechanischem Wege erhält, welche aber kein Goldoxyd ist (vergl. das Vorstehende). Auf gleiche Weise hat man früher das fein zertheilte Quecksilber, weil es grauschwarz aussieht, mit dem Oxydul verwechselt und angenommen, alle mit metallischem Quecksilber durch's Zerreiben (Tödten) dargestellten Gemenge enthielten Oxydul, welche Meinung längst widerlegt ist.

3) Es streitet gegen alle Analogie, dass ein leicht zersetzbares Oxyd in *hohen Hitzegraden unzersetzt* bleibe, aber durch *gelindes Anwärmen*, wobei Sauerstoffgas abgegeben werden muss, sich zu einem niedern Oxyde *reducire*, darauf bei gesteigerter Hitze sich wieder höher oxydire u. s. w. Gelingt nicht das Rothwerden eben so gut in schmelzendem Salpeter und chlorsaurem Kali, in einer Umgebung von frei werdendem Sauerstoffgase, wo doch von einer Reduction nicht wohl die Rede sein kann?

Nach allen diesen Erörterungen scheint mir die Ansicht: das Goldglas verdanke seine Färbung lediglich *fein zertheiltem metallischem Golde*, die wahrscheinlichste. Ein ganz analoger Fall findet beim Platin statt. Dieses ist als Platinschwamm aschgrau,

als Platinmohr schwarz, in beiden Zuständen ohne Metallglanz und nichts Anderes als metallisches Platin. Reibt man Platinmohr mit Emailpulver zusammen und schmelzt das Gemenge, so erhält man ein schönes schwarzes Email; eben so giebt auch Iridium im fein zertheilten Zustande, mit einem Fluss versetzt, eine schöne schwarze Farbe für die Porcellanmalerei. — Es ist bekannt, dass metallisches Silber, dem Glase zugesetzt, letzteres im reflectirten Lichte grün-blau und trübe erscheinen lässt, während es bei durchgehendem Lichte gelb bis in's Orange gefärbt erscheint. Dieses Verhalten ist auf den Glashütten, wo mit gelbem Silberglas überfangen wird, wohl bekannt; die dazu gefertigten Zapfen zeigen jenes Farbenspiel. Beim Ueberfangen mit diesem Glase findet auch ein Anlaufen und Lebrigwerden statt, wobei man deutlich Silberkörnchen entdecken kann, ganz in Uebereinstimmung mit dem Lebrigwerden des Goldglases, wobei sich Goldkörnchen zeigen.

Einen durch Temperaturveränderung hervorgebrachten Farbenwechsel zeigt endlich auch das Quecksilberjodid. Es wird in rhomboïdalen tafelförmigen Krystallen von gelber Farbe sublimirt, die beim Erkalten roth werden; das geschmolzene Jodid ist gleichfalls gelb, selbst nach dem Erstarren, es wird aber noch vor dem Erkalten roth. Dabei findet nicht die geringste chemische Veränderung statt, es ist ein rein mechanischer Vorgang, eine Veränderung im Molecülärzustande. Besitzt nicht der Kohlenstoff eine schwarze Farbe und kann auch farblos, so wie grünlich, röthlich, gelblich, als Diamant erscheinen? Phosphor kann schwarz aussehen und wieder blassgelb werden, Schwefel gelb und braun; Zinnober roth und schwarz; Eisenoxyd desgleichen u. s. w. Wer erinnert sich nicht des Einflusses verschieden dicker Schichten durchsichtiger oder durchscheinender Substanzen auf das Gefärbtsein? Wer kennt nicht die Ursache des merkwürdigen Farbenspiels der Seifenblasen, der Luftschichten in den Newton'schen Ringen, der Metalle und Metalloxyde bei der Nobili'schen Metallochromie? Bei letztern rührt die verschiedene Farbe von den verschieden dicken Schichten des Bleiüberoxyds auf der vergoldeten oder versilberten Fläche her. Auf gleiche Weise entstehen die Anlauffarben auf Stahl und Eisen.

Schliesslich kann ich nicht umhin, die chamäleonähnliche Veränderung der Farbe, die das metallische Gold, je nach seiner

Zertheilung, zeigt, an einem andern Beispiele zu erläutern. Das Selen erscheint, nach vorgängigem Schmelzen erkaltet, von dunkler, in's Rothbraune fallender Farbe, metallglänzend; aus einer verdünnten Lösung kalt gefällt, zinnoberroth, gekocht wird der Niederschlag schwarz. Am Tageslichte erscheint der Niederschlag selbst goldgelb, metallglänzend. Selen zu Pulver gerieben, ist dunkelroth, erhitzt man es an der Luft, so setzt es sich als ein zinnoberrothes Pulver ab.

Obschon nun durch diese Beispiele nichts Positives für die Goldfrage erlangt wird, so ist doch durch die Analogie so viel gewonnen, dass eine und dieselbe Substanz, ohne alle Aenderung der chemischen Beschaffenheit, wohl im Stande ist, in verschiedenen Farben aufzutreten. Eben so gut, glaube ich, kann auch Gold, je nach der Feinheit der Zertheilung desselben, gelb metallglänzend und roth, blau, grün im durchgehenden, und braun, oder fast schwarz im reflectirten Lichte und ohne allen Metallglanz erscheinen. Aendert sich diese bei einem schnellern Wechsel der Temperatur, so zeigt sich dann auch eine Aenderung in der Färbung. Wie kann aber Gold enthaltendes Glas farblos sein? wenn es, in der feinsten Zertheilung, mit der Glassubstanz auf's Innigste vermischt, in ihm gleichsam aufgelöst ist.

III. Ueber *durch Kupferoxyd blau* gefärbtes Glas.

Es ist bekannt, dass Kupferoxydsalze im wasserhaltenden Zustande schön blau oder grün gefärbt sind. Merkwürdigerweise kann Kupferoxyd Glas in beiden Farben, grün und blau, färben; man kann schön Smaragdgrün und auch Hellblau, Türkis- und Himmelblau mit demselben Kupferoxyd hervorbringen.

Neri theilt verschiedene Recepte mit, Kupferoxyd darzustellen, theils aus Kupferhammerschlag durch längeres Calciniren, theils aus Kupfervitriol durch's Glühen, theils durch Verbrennen von Knistergold (Messing), auch aus Grünspan. Zur Verfertigung eines schönen Grün schreibt derselbe vor, Kupferoxyd mit Eisenoxyd dem Krystallglassatze zuzusetzen; um Meergrün (Aquamarin-Farbe) zu erzeugen, Kupferoxyd und Zaffer (Kobaltoxyd). Ein einziges Recept kommt vor, Glas Kornblumen- und Türkisblau zu färben. Man soll zu Krystallglas, welches meergrün *gefärbt worden* ist, geglühtes Seesalz zumischen, dadurch werde

die durchsichtige Meerwasserfarbe dick und dunkel, undurchsichtig und blau. Sowie das Salz durch die Hitze sich verflüchtigt habe, werde das Glas wieder durchsichtig; ein neuer Zusatz von Salz mache die Farbe wiederkehren. Offenbar bezweckte man durch den Zusatz von Seesalz, welches sich mit dem Glase nicht direct verbindet, ein Trübewerden des Glases, eine Störung der Continuität der Molecüle. Kunckel sagt darüber, die Angabe sei wahr, aber das Verfahren habe viele Beschwerlichkeiten. Er beschreibt dann (S. 68) ein Verfahren, Türkis- und Kornblumenblau zu erzeugen. Man solle die Asche von verbrannten Häusern und Scheunen (!) sammeln und damit Glas machen; dasselbe sei anfangs hell und klar, werde aber beim Einwärmen ganz weiss; man nenne es *Beinweiss*. Mit diesem erlange man schönsten Türkis.

Aus diesen Notizen geht hervor: dass nur ein trübes durchscheinendes Glas, es sei nun durch besondere Zusätze, als durch Knochenasche, in diesen Zustand versetzt, oder durch einen sonstigen Kunstgriff beim Schmelzen trübe gemacht, durch Kupferoxyd blau gefärbt wird. Und so wird auch noch jetzt verfahren.

Seit einigen Jahren verfertigt man in Böhmen und Schlesien unter dem Namen *Alabasterglas* ein wenig durchscheinendes weisses Glas. Zur Darstellung desselben wird derselbe Glassatz verwandt als zu dem Krystallglas, welches klar und farblos ist. Beim Schmelzen desselben verfährt man jedoch also. Sowie der Satz so eben geschmolzen ist, wird das Glas ausgeschöpft und abgeschreckt. Ist dann eine neue Portion geschmolzen, so wird das kalte, abgeschreckte Glas darauf gegeben, dadurch die Masse abgekühlt und das niedergeschmolzene Glas bei möglichst geringer Hitze verarbeitet. Das Glas bleibt während der ganzen Zeit des Verarbeitens trübe und weiss; würde man aber die Hitze bedeutend erhöhen, so würde es klar und farblos werden. Ich möchte die Ursache in einer Discontinuität der Materie suchen, eben so wie z. B. Schnee gegen klares, durchsichtiges Eis, wie zu Schnee geschlagenes Eiweiss gegen das klare, Glaspulver gegen Glas in Stücken, Wasserschaum gegen Wasser sich verhalten.

Setzt man nun Kupferoxyd oder Kupfervitriol zu einem Glassatz zu, welcher seiner Zusammensetzung nach ein klares und helles Glas giebt, oder wo die Schmelzung so geleitet wird, dass

das Glas klar werden muss, so erhält man ein *blaugrünes*, doch entschieden *grünes* Glas. Im entgegengesetzten Falle wird ein Glas, welches auf die vorstehend angeführte Weise behandelt wird, d. h. trübe bleibt, stets durch dasselbe Kupferoxyd *türkisblau*. Legt man auch solches Glas wiederholt ein, so dass es zu einem klaren durchsichtigen Glase schmilzt, es bleibt dennoch blau und giebt dann das Aquamarin-Glas.

XXXVIII.
Ueber das Guajacharz.

Von

J. J. Pelletier u. **H. Deville.**

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Série*. *Août* 1844.)

Unsere Untersuchungen hatten zum Zweck, die chemischen Eigenschaften des Guajacharzes genau zu bestimmen und dadurch ein Element mehr für die Classification der Harze zu erhalten.

Weder die Zusammensetzung des gereinigten Harzes, noch die des durch Ammoniak in zwei Substanzen zerlegten Guajacharzes lieferte ein Resultat, welches dazu dienen konnte, diese Substanzen besonders zu charakterisiren.

In den Destillationsproducten derselben haben wir jedoch Körper gefunden, deren Reactionen uns gestatten, das Guajacharz mit dem Benzoëharz und den Balsamen zusammenzustellen, mit welchen es einen Theil der charakteristischen Eigenschaften gemein hat.

Unserer Meinung nach würde es jetzt schwer sein, die Harze anders als in Hinsicht auf die ätherischen Oele zu classificiren, aus welchen, wie man vermuthen darf, die Harze durch eine übrigens verschiedenartige Einwirkung entstanden sind. Diess ätherische Oel wird für das Guajac kein anderes als eine durch ihre Eigenschaften und Zusammensetzung dem Salicylwasserstoff, dem Spiräaöle, analoge Substanz sein. Diese Substanz existirt in *dem Guajac* nicht völlig gebildet: sie ist eins der Destillations-

producte. Sie hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{16}O_4$, welche von der des Salicylwasserstoffes nur durch 2 Aequivalente Wasserstoff abweicht. Eben so wie diese Wasserstoffverbindung verbindet sie sich mit den Basen, bildet auch krystallisirte Salze, welche sich an der Luft und Feuchtigkeit in einen schwarzen Körper umwandeln, welcher der Melansäure von Piria analog ist. Die der Salicylsäure entsprechende Säure konnten wir nicht erhalten.

Brom und Chlor geben mit diesem Körper krystallisirbare Säuren, in welchen die Hälfte des Wasserstoffes in dem ursprünglichen Oele durch Brom und Chlor, Aequivalent um Aequivalent, ersetzt ist.

Wir werden daher das Guajacöl Guajacilwasserstoff nennen, um an die Analogie zu erinnern.

Wir werden hier eine unserer Beobachtungen beschreiben, welche vielleicht zu einer Erklärung der chemischen Erscheinung der Färbung des Guajacharzes an der Luft und dem Lichte führen wird.

Der Guajacilwasserstoff ist vollkommen farblos und unveränderlich an der Luft, wenn er rein ist; der Einwirkung von wässerigem Kali und der Luft ausgesetzt, durchläuft er alle die verschiedenen Färbungen, welche das Harz unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes annimmt. Nur hat man hier, da die Erscheinung weniger schnell stattfindet, Zeit, eine leicht rosenfarbene Färbung zu bemerken, welche jener dunkelgrünen, die Schlussfärbung bildenden vorausgeht. Die Färbung geschieht viel rascher, wenn die Substanz unrein ist.

Der Guajacilwasserstoff lässt sich nur mit der grössten Schwierigkeit reinigen und verlangt dieselbe Darstellungsweise wie das Kreosot. Dieser besondere Umstand erklärt uns die Verschiedenheit, welche zwischen unseren Analysen und denen von Sobrero, welcher sich nach uns mit demselben Gegenstande beschäftigte, besteht *). Die noch unreine Substanz, deren sich dieser Chemiker bediente, gab uns dieselbe Formel, welche er annimmt, $C_{30}H_{18}O_4$, und welche uns nicht volles Ver-

*) Sobrero hatte dieses Oel mit dem Namen Pyroguajacsäure bezeichnet. Wir glaubten jedoch diese Benennung nicht beibehalten zu dürfen, weil wir zeigen werden, dass diese Substanz den brenzlichen oder empyreumatischen Oelen nicht analog ist.

trauen zu verdienen schien. Die Dichtheit des Dampfes des Guajacilwasserstoffes entspricht vollkommen der Formel $C_{28}H_{16}O_4$. Sie wurde gleichfalls statt 4,42 — 4,49 gefunden.

Wir erwähnen hier noch zwei Substanzen; die eine, das *Guajacen*, dessen Formel $C_{20}H_{16}O_2$ (4 Volumen Dampf) ist. Sie bildet sich aus der Guajacsäure von Thierry, $C\ \ H_{16}O_6$ *), eben so wie das Aceton aus der Essigsäure, das Benzin aus der Benzoësäure, das Anisol aus Anissäure etc. Die andere Substanz krystallisirt in glänzenden Blättchen, deren saure Beschaffenheit wenig bemerklich ist, welche sich aber dennoch mit den kaustischen Alkalien verbindet.

Diese verschiedenen Producte, verglichen mit den Destillationsproducten des Tolubalsams, lassen uns annehmen, dass das Guajac und das Tolu Harze sind, welche in der Classificirung dieser Körper die Stellen einnehmen, welche denen des Benzoylwasserstoffes und Salicylwasserstoffes in einer Classificirung der ätherischen Oele entsprechen.

XXXIX.
Ueber das Kreosot.

Von

H. Deville.

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Série. Août* 1844.)

Die Untersuchung der Harze und ätherischen Oele führte mich darauf, die Einwirkung des Feuers auf diese letzteren als eine nicht rein desorganisirende Einwirkung zu betrachten. Meiner Meinung nach ist diese Einwirkung im Gegentheile unfähig, den Verbindungszustand der Substanzen, welche einen so zusammengesetzten Körper, wie ein Harz, bilden, vollkommen zu verändern. Eben so wie man gewöhnlich annimmt, dass ein ätheri-

---

**) Ich habe eine sehr kleine Probe dieser sehr schönen und sehr interessanten Substanz, die mir Thierry überlassen hatte, analysirt und aus der Analyse die obige Formel abgeleitet.

sches Oel, es sei homogen oder nicht, durch seine Veränderung in der Pflanze das Harz erzeugt hat, eben so würde die Einwirkung des Feuers auf dasselbe ein Hauptproduct liefern, welches mit dem primitiven ätherischen Oele identisch oder doch wenigstens isomer ist. Auf diese Weise würde man die ätherischen Oele wieder auffinden, oder wenigstens wiedererkennen können, von welchen das Benzoë, das Guajac und andere Harze, in denen diese Oele nicht mehr zu erkennen sind, gebildet wurden.

Diese auf eine gewisse Anzahl harzartiger Substanzen anwendbare Hypothese habe ich für einige derselben schon bestätigt; das Kreosot veranlasst mich, noch darauf zurückzukommen. Alle meine Untersuchungen lassen mich glauben, dass das Kreosot nichts Anderes als ein ätherisches Oel, oder eine demselben isomere Substanz ist, welche durch die Destillation der im Holze *) enthaltenen harzartigen Stoffe gebildet wurde. Man würde hier dieselben Umstände antreffen, unter welchen sich der Guajacilwasserstoff mittelst des Guajacs bildete.

Das Kreosot und der Guajacilwasserstoff haben Aehnlichkeiten mit einander, die sie niemals verläugnen. Trotz verschiedener Zusammensetzung entsprechen sich dieselben Wirkungen, dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften auf merkwürdige Weise. Die Zusammensetzung ist derartig, dass man den Guajacilwasserstoff (C_{28} H_{16} O_4) als ein Oxyd des Kreosots (C_{28} H_{16} O_2 = 2 Volumina Dampf) betrachten kann.

Das Kreosot färbt eine grosse Menge Wasser, welches eine Spur eines Eisenoxydsalzes enthält, blau; beim Guajacilwasserstoff ist die Färbung braun. Das Kreosot repräsentirt in seiner Zusammensetzung den Alkohol der Benzoylreihe. Brom giebt mit Kreosot eine krystallisirbare Säure, in welcher die Hälfte des Wasserstoffes durch Brom, Aequivalent für Aequivalent, ersetzt ist.

Behandelt man den Guajacilwasserstoff und das Kreosot mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali, so erhält man ein Chromsalz, welches der Chromweinsäure analog ist. Aus der mit Kreosot gebildeten Säure erhielt ich ein Harz, welches mir für die Bestätigung der Hypothese, auf welche ich die Bildung des Kreo-

*) Es erklärt sich hieraus, wie sich die Zusammensetzung des Kreosots nach der Qualität des Holzes, aus welcher es gezogen wurde, verändert, und warum gewisse Hölzer keins geben.

sots bei der Destillation des Holzes gründe, viel Interesse zu haben schien.

Das absolut reine Kreosot färbt sich an der Luft nicht. Es verbindet sich, wie Reichenbach beobachtete, mit den Alkalien und Basen, und seine Lösung färbt sich durch Eisenoxydsalze blau. Alle diese Eigenschaften bringen es dem Salicylwasserstoff sehr nahe, dem man es wohl, durch Verdoppelung seiner Formel, zur Seite stellen sollte.

Literatur.

Grundriss der organischen Chemie. Von Dr. Karl Gerhardt, Prof. d. Chemie zu Montpellier. Aus d. Franz. übers. v. Dr. A. Wurtz. 1. Bd. Strassburg, Schmidt u. Grucker. 1844.

Anleitung zur Bereitung der chemischen Farben des Handels etc. Von Ludw. Touchy. Meissen, Klinkicht u. Sohn. Ohne Jahrzahl.

Lehrbuch der Chemie. Zum Theil auf Grundlage von Dr. Thomas Graham's „*Elements of Chemistry*“ bearbeitet von Dr. Fr. Jul. Otto, ordentlichem Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit zahlreichen in d. Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig, Druck u. Verlag von Fr. Vieweg u. Sohn.

Archiv für physiologische u. pathologische Chemie u. Mikroskopie in ihrer Anwendung auf prakt. Medicin. Unter Mitwirkung mehrerer Gelehrten des In- und Auslandes, als Fortsetzung der von Simon in Berlin gegründeten Zeitschrift, herausgegeben und redigirt von Dr. J. Florian Heller. Jahrgang 1844. Heft 1. Wien, bei Franz E. v. Schmid. Berlin, b. A. Hirschwald.

Der Zeugdruck und die damit verbundene Bleicherei und Färberei. Von C. F. Kreyssig. Vierter u. letzter Band. Berlin, Rücker u. Püchler. 1844.

XL.

Ueber die Verbindungen zweier neuer platinhaltiger alkalischer Basen.

Von

J. Reiset.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Août* 1844. *p.* 417.)

Das Platinchlorür $\mathrm{Pt\,Cl}$, wenn es mit flüssigem Ammoniak behandelt wird, wandelt sich schnell in eine tief grün gefärbte Substanz um, wobei eine beträchtliche Steigung der Temperatur eintritt. Durch ein mehrere Stunden anhaltendes Kochen mit einem Ueberschuss von Ammoniak, der je nach dem Verdampfen wieder ersetzt werden muss, löst sich die grüne Substanz auf und die filtrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen glänzende, gewöhnlich etwas gelbliche Krystalle, die oft bis zur Grösse von mehreren Centimetern wachsen.

Das grüne Salz $\mathrm{N\,H_3\,Pt\,Cl}$, von Magnus entdeckt und analysirt, löst sich vollständig nach hinreichend langem Kochen in kaustischem Ammoniak auf und kann dieselben Krystalle geben. Dieses krystallisirte grüne Salz erfordert jedoch viel Zeit, um sich aufzulösen. Es ist übrigens ein vortheilhafteres und schnelleres Verfahren, das Platinchlorür direct mit Ammoniak zu behandeln *).

Diese Krystalle verändern sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 110° verlieren sie aber eine gewisse Menge Wasser, wodurch sie undurchsichtig werden. Bei 250° entweicht nur Ammoniak, das Salz verändert sich, ohne Platin abzuscheiden, zu einer schön gelben Substanz, welche sich erst bei ungefähr 300° zu chlorwasserstoffsaurem Ammoniak, Chlorwasserstoffsäure, metallischem Platin und reinem Stickstoff zersetzt.

---

*) Das Platinchlorür erhält man, wie bekannt, durch vorsichtiges Erhitzen des Platinchlorids in einer Porcellanschale auf einem Sandbade, bis es die Hälfte seines Chlors verloren hat. Das so erhaltene grünlich-gelbe Pulver ist gänzlich unlöslich in Wasser, kann auf der Oberfläche schwimmen, ohne nass zu werden, und darf der Flüssigkeit keine Färbung mittheilen, wenn alles Platinchlorid zersetzt ist, wovon man sich nothwendig über[illegible] muss. Es ist möglich, dass durch zu hohe Steigerung der Tempe[illegible] gewisse Menge Platinchlorür zersetzt und zu metallischem Platin [illegible] worden ist, welches nach der Behandlung mit Ammoniak als ein [illegible] dem Filter zurückbleibt.

Die Analyse dieser Krystalle gab folgende Resultate, die zu der Formel: $N_2 H_6 Pt Cl + HO$ führen *).

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Pt =	1233,50	58,59	58,66	58,67
4 N =	354,08	16,82	16,76	16,47
12 H =	75,00	3,56	3,65	3,61
2 Cl =	442,65	21,03	20,93	21,25
Bei 110° getrocknetes Salz	2105,23	100,00	100,00	100,00
H_2O =	112,50	5,07	4,90	4,85
Krystallisirtes Salz	2217,73.			

*) Durch einfaches Glühen des Salzes in einem verschlossenen, mit einer Spirituslampe erhitzten Platintiegel lässt sich das Platin im metallischen Zustande mit einer Genauigkeit bestimmen, wie man sie nur wünschen kann. In wenigen besonderen Fällen ist es jedoch nothwendig, die Platinverbindung mit trocknem kohlensaurem Natron zu mengen, bevor man zum Glühen schreitet.

Der Stickstoff wurde wie gewöhnlich dem Volumen nach bestimmt. Wenn man das während der Verbrennung gebildete Wasser wägen will, um daraus den Wasserstoff abzuleiten, so muss die Mischung mit chromsaurem Bleioxyd geschehen, wenn die Substanz chlorhaltig ist.

Anstatt das Chlorsilber zu trocknen, zu schmelzen und zu wägen, um die Menge des Chlors zu bestimmen, habe ich mit Vortheil die Methode von Gay-Lussac angewandt, welche gegenwärtig dient, um genau und schnell den Gehalt des Silbergeldes zu bestimmen. Diese von Pelouze und mir bei einer Untersuchung des Meerwassers zuerst angewandte Methode besteht darin, ein bekanntes Gewicht vollkommen reines Silber in chlorfreier Salpetersäure aufzulösen.

Man bringt das Silbersalz in eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel, welche bereits die zu untersuchende chlorhaltige Lösung enthält. Der kleine Kolben, in welchem man das Silber aufgelöst hat, wird vollständig mit destillirtem Wasser ausgewaschen, das Waschwasser ebenfalls in die Flasche gegossen, diese hierauf verschlossen und geschüttelt, um die Flüssigkeit zu klären; je nachdem die Flüssigkeit nun Chlor oder Silber im Ueberschuss enthält, setzt man ein bekanntes Volumen einer dem Gehalt nach bestimmten Lösung von Seesalz oder salpetersaurem Silberoxyd zu, bis in der durch Schütteln völlig klaren Flüssigkeit weder durch das eine, noch durch das andere Reagens ein Niederschlag bemerkbar ist. Diese Versuche geben genau das Gewicht des angewandten Silbers und folglich auch das des Chlors im Chlorür an. Wägt man die durch die Rechnung angegebene Menge Silber, so gelangt man fast stets sogleich zum Sättigungspuncte. Die klare Flüssigkeit giebt keinen Niederschlag mit den Reagentien mehr.

Wenn die zu analysirende Verbindung nicht in Wasser löslich ist, oder wenn sie ihr Chlor nur schwer abgiebt, so muss sie mit reinem kohlensaurem Natron gemengt und dann geglüht werden. Das im Wasser aufgelöste alkalische Product wird mit Salpetersäure gesättigt und hierauf mit Silbersalz behandelt.

Bei 110° verlieren die Krystalle $N_2 H_6 Pt Cl + H O$ leicht ihr Aequivalent (5,07 Proc.) Wasser, aber sie nehmen dieses Wasser aus der Atmosphäre so schnell beim Wägen der zerriebenen und bei 110° getrockneten Substanz wieder auf, wie eine zerfliessliche Substanz. So verloren 0,4078 zerriebene und lufttrockene Krystalle bei 120° 0,0198, oder 4,85 Proc. — Die Substanz, welche beim Herausnehmen aus dem Trockenofen nur 0,388 wog, wurde hierauf unter einer Glocke der Einwirkung der Luft preissgegeben; drei Stunden nach dem Versuche hatte sie schon 0,018 absorbirt und wog 0,406; sie konnte hierauf mehrere Tage unter denselben Umständen liegen bleiben, ohne ihr Gewicht um mehr als 0,001 vermehrt zu haben.

Blücher hat schon nachgewiesen *), dass gewisse Salze, die alles Krystallwasser durch die Wärme verloren hatten, dasselbe nach längerer oder kürzerer Zeit wieder aufnehmen können; aber ich weiss nicht, dass er zur Bestätigung dieser Wahrheit eine so treffende Thatsache angeführt hätte.

Bringt man anstatt der gepulverten Substanz ganze und etwas grosse Krystalle in den Trockenofen und erhitzt sie bis 110 oder 120°, so kann man eine Erscheinung beobachten, die mich etwas befremdete; diese Krystalle werden beim Erkalten und nachdem sie bereits ihr Aequivalent Wasser verloren haben, mit Heftigkeit nach allen Seiten geworfen und zerfallen zu kleinen Stücken, wobei sie undurchsichtig werden.

4 Grammen Wasser von 16,5° lösen 1 Grm. bei 110° getrocknete Krystalle. In kochendem Wasser ist das Salz löslicher; Alkohol und Aether schlagen es aus seiner Lösung in Form eines weissen krystallinischen Pulvers nieder. Dieses weisse krystallinische Pulver giebt, in Wasser gelöst, durch Abdampfen Krystalle, die, sobald sie etwas gross sind, gelblich erscheinen.

Obgleich dieses Salz 2 Aequivalente Ammoniak enthält, so verhält es sich doch nicht wie ein gewöhnliches Ammoniaksalz, denn Alkalien treiben in der Kälte keine Spur Ammoniak aus und sogar ist diese Entwickelung bei Anwendung von Wärme sehr gering. Mehrere Ammoniakverbindungen, die ich später erwäh-

*) Berzelius, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie etc. Jahrg. XXI. 104.

nen werde, verlieren weder in der Kälte noch in der Wärme bei Gegenwart von Alkalien ihr Ammoniak.

Dieser Körper $N_2 H_6 Pt Cl + H O$ zeigt eine Zusammensetzung, die sich sehr der von Gross entdeckten eigenthümlichen Reihe von Platinverbindungen nähert.

Ich habe nachgewiesen (*Comptes rendus*, *T. X. p.* 871), dass er in der That dazu dienen kann, sie zu erzeugen; aber er führt auch zu zwei Reihen von sehr verschiedenen Salzen, die mich einzig und allein beschäftigten. Diese Untersuchungen bleiben also ganz unabhängig von denen, welche Gross publicirt hat und die er übrigens fortzusetzen wünscht.

Mit einem Silbersalze giebt das Salz $N_2 H_6 Pt Cl$ einen Niederschlag von Chlorsilber; aus der filtrirten und abgedampften Flüssigkeit krystallisirt ein Salz, das kein Chlor mehr enthält.

$N_2 H_6 Pt Cl + Ag O A = Cl Ag + N_2 H_6 Pt O, \bar{A}$; auf diese Art erhält man:

das salpetersaure Salz $N_2 H_6 Pt O, N O_5$,
das schwefelsaure Salz $N_2 H_6 Pt O, S O_3$.

Nach der Einwirkung des neutralen Silbersalzes bleibt die Flüssigkeit vollkommen neutral. Durch Abdampfen krystallisirt das salpetersaure Salz leicht in schönen weissen durchsichtigen Krystallen heraus. Dieses Salz, an der Luft getrocknet, verändert sein Gewicht bei einer Temperatur von 200° nicht merklich. Wird es auf einem Platinblech über der Lampe erhitzt, so zersetzt es sich heftig und mit Feuererscheinung; man muss es daher mit einer grossen Menge kohlensaurem Natron mischen, um bei der Bestimmung des Platins während des Glühens keinen Verlust zu erleiden.

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
Pt =	1233,50	50,56	50,66	50,83
6 N =	531,12	21,77	21,87	—
12 H =	75,00	3,06	—	—
6 O =	600,00	24,61	—	—
	2439,62	100,00.		

Das salpetersaure Salz hat daher zur Formel:

$$N_2 H_6 Pt O, N O_5.$$

Das schwefelsaure Salz krystallisirt bald in kleinen sehr glänzenden Körnchen, welche weder Gewicht noch Ansehen bei 130° verändern, bald in kleinen Blättchen, die leicht undurchsichtig werden, nachdem sie 1 Aequivalent Wasser verloren haben, welches sie nur schwach zurückhalten.

32 Grammen Wasser von 16,5° lösen 1 Grm. schwefelsaures Salz auf; in kochendem Wasser ist es löslicher. Bei ungefähr 270° beginnt es sich zu zersetzen.

Das schwefelsaure Salz hat die Formel:

$$N_2 H_6 PtO, SO_3.$$

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Pt	= 1233,50	54,49	54,50	54,33
4 N	= 354,08	15,64	15,52	—
12 H	= 75,00	3,30	3,58	—
O	= 100,00	4,44	—	—
SO_3	= 501,16	22,13	21,94	—
	2263,74	100,00.		

Die Basis dieser Salze kann man leicht durch Behandlung des Salzes $N_2 H_6 PtO, SO_3$ mit Barytwasser erhalten. Beim Zusatz der ersten Tropfen des Barytwassers erhält man einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und die Flüssigkeit wird stark alkalisch, ohne Ammoniak, sogar durch längeres Sieden, bemerkbar zu entwickeln. Wird die abgedampfte Lauge vor dem Zutritt der Luft geschützt und in einen luftleeren trockenen Raum gebracht, so gesteht sie zu einer Masse krystallinischer Nadeln, die nach vollständiger Austrocknung undurchsichtig weiss sind.

Diese so dargestellte vollkommen reine Basis ist stark *alkalisch* und *kaustisch*; sie kann, bis zu einem gewissen Grade, mit dem Kali oder Natron verglichen werden; sie ist wie diese zwei Alkalien zerfliesslich und verbindet sich schnell mit Kohlensäure; sie treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen aus und kann anstatt Kali bei dem Verfahren von Trommer angewandt werden, um Spuren von Traubenzucker mit Kupferoxyd zu entdecken.

Analysen der isolirten und im luftleeren Raume getrockneten Basis.

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
Pt =	1233,50	65,76	65,74	65,09
4 N =	354,08	18,88	19,28	—
14 H =	87,50	4,65	4,65	—
2 O =	200,00	10,71	10,33	—
	1875,08	100,00	100,00.	

Die isolirte und im luftleeren Raume getrocknete Basis enthält daher, wie Kali und Natron, 1 Aequivalent Wasser, welches ihm durch directe Verbindung mit Säuren entzogen werden kann; es hat zur Formel:

$$N_2 H_6 Pt O, HO.$$

Sehr bemerkenswerth ist die Einwirkung der Wärme auf diese Basis; bei 110° schmilzt sie, bläht sich stark auf, indem sie die Elemente von 1 Aequivalent Ammoniumoxyd $N H_3, HO$ verliert, das ist 17,44 Proc. der isolirten Basis $N_2 H_6 Pt O, HO$; der erste Versuch gab 17,41 Proc., der zweite 17,47 Proc. Man erhält hierauf als Rückstand bei dieser Zersetzung eine poröse, grauliche Masse, die in Wasser und Ammoniak völlig unlöslich ist und die sich genau durch folgende Formel darstellen lässt:

$$[N H_3 Pt O] = N_2 H_6 Pt O, HO - N H_3, HO.$$

		Berechnet.	Gefunden.
Pt =	1233,50	79,68	79,59
2 N =	177,04	11,43	—
6 H =	37,50	2,35	2,41
O =	100,00	6,54	—
	1548,04	100,00.	

Im Ammoniumoxyd ist daher das vierte Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent Platin ersetzt. In diesem Zustande aber scheint der Körper $N H_3 Pt O$ nicht mehr die Eigenschaften einer salzbildenden Basis zu besitzen; mit Säuren giebt er eigenthümliche, unlösliche und detonirende Verbindungen.

Bis gegen 200° erhitzt, fängt dieser Körper Feuer und brennt von selbst fort, wobei er ein Geräusch verbreitet, ähnlich dem

des brennenden Salpeters auf Kohle. Dieses Phänomen findet nur bei Zutritt der Luft statt; das Ammoniak trifft Sauerstoff und verbrennt durch einen katalytischen Körper das metallische Platin, das porös wie Seifenschaum zurückbleibt.

Wird die Basis in einem verschlossenen Gefässe oder im luftleeren Raume bis 200° erhitzt, so fängt sie nicht Feuer; sie zersetzt sich ruhig, indem sie Wasser, Ammoniak und metallisches Platin bildet; das entwickelte Gas ist reiner Stickstoff.

Kohlensäure kann sich in mehreren Verhältnissen mit der Basis $N_2 H_6 Pt O, H O$ verbinden.

Wenn man einen Strom Kohlensäure in eine kalte, concentrirte Auflösung dieser Basis streichen lässt, so wird das Gas absorbirt; die Flüssigkeit bleibt selbst nach einem Ueberschuss von Kohlensäure alkalisch und scheidet ein doppelt-kohlensaures Salz als ein weisses krystallinisches Pulver aus, das sich an den Wänden des Glases ansetzt. Dieses Salz braust stark mit den Säuren auf und verliert durch anhaltendes Kochen einen Theil der Kohlensäure, indem es ein eigenthümliches kohlensaures Salz bildet. Trocken kann es bis 120° erhitzt werden, ohne dass es sich verändert.

Dieses doppelt-kohlensaure Salz enthält wie die doppelt-kohlensauren Salze der Alkalien 1 Aequivalent Wasser und hat zur Formel:

$$N_2 H_6 Pt O, 2 CO_2 H O \text{ (Bicarbonat).}$$

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
Pt	= 1233,50	50,86	50,83	50,80
4 N	= 354,08	14,60	14,24	
14 H	= 87,50	3,60	3,76	
6 O	= 600,00	24,76	—	
2 C	= 150,00	6,18	6,47	
	2425,08	100,00.		

Das kohlensaure Salz, durch anhaltendes Kochen des doppelt-kohlensauren Salzes erhalten, bläut geröthetes Lakmuspapier. Man erhält es gewöhnlich in Gestalt einer weissen krystallinischen Masse von bitterm Geschmack, die sich bei 200° zu zersetzen anfängt.

Dieses Salz muss als eine Verbindung von doppelt-kohlensaurem mit 1 Aequivalent des neutralen kohlensauren Salzes angesehen werden, $N_2 H_6 PtO, 2CO_2, HO + N_2 H_6 PtO, CO_2$; es ist löslicher in Wasser als das doppelt-kohlensaure Salz und entspricht dem anderthalb-kohlensauren Ammoniak.

Ich glaube das neutrale kohlensaure Salz durch Aussetzen einer kaustischen Lösung an die Luft erhalten zu haben. Dieses Salz enthält 1 Aequivalent Wasser; die gefundenen Zahlen führen zu der Formel:

$$N_2 H_6 PtO, CO_2, HO.$$

Die Jod- oder Bromverbindung dieser Base lässt sich leicht durch Doppelzersetzung des schwefelsauren Salzes $N_2 H_6 PtO, SO_3$ mit Jod- oder Brombaryum erhalten.

Schlägt man eine concentrirte, frisch bereitete Lösung von Jodbaryum mit einer kochenden, gesättigten Lösung des Salzes $N_2 H_6 PtO, SO_3$ nieder, so lässt die schnell noch heiss filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten ein schönes Salz in perlmutterglänzenden Flimmern niederfallen, die sich an der Luft zu färben scheinen.

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
Pt	= 1233,50	38,03	37,86	37,80
4 N	= 354,08	10,91	10,93	—
12 H	= 75,00	2,36	—	—
2 J	= 1579,50	48,70	—	—
	3242,08	100,00.		

Die trockene Verbindung $N_2 H_6 Pt J$ scheint ihr Gewicht bei 120° nicht zu verändern, während die siedende Lösung Ammoniak entwickelt und zugleich ein orangegelbes Pulver ausscheidet, das in Wasser sehr wenig löslich ist.

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
Pt	= 1233,50	40,40	40,48	40,52
2 N	= 177,04	5,84	5,75	—
6 H	= 37,50	1,60	1,48	—
2 J	= 1579,50	52,16	52,29	52,37
	3027,54	100,00	100,00.	

Diese gelbe Jodverbindung $N H_3 Pt I$ löst sich leicht in Ammoniak und bildet wieder $N_2 H_6 Pt I$.

Die Bromverbindung $N_2 H_6 Pt Br$ wird durch Behandlung von Brombaryum mit dem schwefelsauren Salze erhalten; sie krystallisirt in Würfeln und erleidet durch Kochen nicht dieselbe Umwandlung wie das entsprechende Jodsalz.

Ich versuchte Cyanwasserstoffsäure direct mit der Basis zu verbinden, ich erhielt aber stets Cyanammonium und einen weissen krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Folgende Gleichung kann die Einwirkung zeigen:

$$N_2 H_6 Pt O, H O + 2\, Cy H = [N H_3 Pt Cy] + N H_3 H Cy + 2 H O.$$

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
Pt	= 1233,50	69,49	68,80	70,08
4 N	= 354,08	19,96	20,16	—
6 H	= 37,50	2,10	2,28	—
2 C	= 150,00	8,45	8,42	—
	1775,08	100,00.		

Das Cyanür $N H_3 Pt Cy$ löst sich langsam in siedendem Ammoniak, es krystallisirt aber aus dieser Lösung unverändert.

Dieser Körper steht dem Salze von Magnus $N H_3 Pt Cl$ der Reihe, welche nur 1 Aequivalent Ammoniak mit Platinoxyd verbunden enthalten, zur Seite.

Das schwefelsaure oder salpetersaure Salz dieser Reihe kann man leicht darstellen, wenn man das Jodür $N H_3 Pt I$ mit einem Silbersalze kocht.

Die Reaction ist sehr einfach:

$$N H_3 Pt I + Ag O \bar{A} = I Ag + N H_3 Pt O, \bar{A}.$$

Diese Salze krystallisiren nicht so leicht als die der ersten Reihe; sie röthen Lakmustinctur stark.

Eine Lösung des salpetersauren Salzes, im luftleeren Raume abgedampft, gab beinahe weisse, krystallinische Krusten. Durch Wärme wird es fast augenblicklich unter Bildung von Stickoxydgas zersetzt. Das zurückgebliebene Platin hat das Ansehen einer *metallischen* Vegetation.

Dieses salpetersaure Salz enthält kein Wasser und hat zur Formel:

$$N H_3 Pt O, N O_5.$$

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Pt =	1233,50	55,41	55,40	55,45
4 N =	354,08	15,91	15,64	
6 H =	37,50	1,66	—	
6 O =	600,00	27,02	—	
	2225,08	100,00.		

Das schwefelsaure Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser und scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung als ein weisses, krystallinisches Pulver aus. Es verändert sein Gewicht bei 120° nicht, wenn es vorher an der Luft gehörig getrocknet worden ist. Dieses Salz enthält 1 Aequivalent Wasser, welches ihm nicht ohne Zersetzung entzogen werden kann. Es hat zur Formel:

$$NH_3\,PtO,\ SO_3\,HO.$$

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Pt =	1233,50	57,08	57,09	57,00
2 N =	177,04	8,19	5,91	
8 H =	50,00	2,26	—	
2 O =	200,00	9,30	—	
SO_3 =	501,16	23,17	23,79	
	2161,70	100,00.		

Einige Tropfen von Chlorwasserstoffsäure oder einer Lösung einer Chlorverbindung, zu einem Salze der Reihe $NH_3\,PtO,\ \bar{A}$ gegossen, erzeugen nach einigen Augenblicken, selbst in sehr verdünnten Lösungen, einen schön gelben krystallinischen Niederschlag, der isomer mit dem Salze von Magnus ist.

Das in Wasser unlösliche grüne Salz von Magnus kann direct in das isomere gelbe, in kochendem Wasser lösliche umgewandelt werden. In der That löst sich dieses grüne Salz nach und nach in einer concentrirten, siedenden Lösung eines Ammoniaksalzes (salpetersaurem, schwefelsaurem oder chlorwasserstoffsaurem Ammoniak) auf; beim Erkalten fallen schöne gelbe Blättchen, von genau derselben Zusammensetzung wie das grüne Salz $NH_3\,Pt\,Cl$ von Magnus, nieder. Durch Waschen mit kaltem Wasser erhält man das Salz vollkommen rein.

		Berechnet.		Gefunden.		
				I.	II.	III.
Pt	=	1233,50	65,24	65,01	64,84	65,41
2 N	=	177,04	9,36	—	—	—
6 H	=	37,50	1,98	—	—	—
2 Cl	=	442,65	23,42	—	—	—
		1890,69	100,00.			

(I. und II. wurden durch Chlorwasserstoffsäure in NH_3 Pt O, SO_3, HO; III. durch Auflösen des grünen Salzes in salpetersaurem Ammoniak erhalten.)

Das gelbe Salz löst sich mit der grössten Leichtigkeit in Ammoniak; es nimmt 1 Aequivalent davon auf und bildet die Chlorverbindung N_2 H_6 Pt Cl wieder. Chlorwasserstoffsäure fällt es nicht mehr aus dieser Lösung.

Krystalle von N_2 H_6 Pt Cl, mit gelbem Salz und Ammoniak dargestellt, gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet.
Pt =	58,38	58,27	58,59
Cl =	20,70	—	21,03.

Es ist leicht einzusehen, wie viel neue Reactionen mit diesen so beständigen und so leicht darzustellenden Körpern möglich sein werden. Ich bedauere, dass ich nur eine kleine Anzahl davon untersuchen konnte, jedoch hoffe ich wieder darauf zurückzukommen. Bis jetzt kennt man schon zwei interessante Verbindungen, welche das Platinchlorid und die Verbindung N_2 H_6 Pt Cl geben können.

Bringt man Platinchlorid zu einer Lösung von N_2 H_6 Pt Cl im Ueberschuss, so erhält man einen reichlichen olivengrünen Niederschlag. In diesem Falle vereinigt sich ein einziges Aequivalent Platinchlorid mit 2 Aequivalenten der Chlorverbindung N_2 H_6 Pt Cl; der grüne Niederschlag hat die Formel:

$$Pt\,Cl_2,\ 2\,(N_2\,H_6\,Pt\,Cl).$$

Diese giebt:

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
3 Pt =	3700,50	58,46	58,64	58,73
8 N =	708,16	11,18	10,90	—
24 H =	150,00	2,39	—	—
8 Cl =	1770,60	27,97	27,29	—
	6329,26.			

Bei einem Ueberschusse von Platinchlorid wandelt sich der grüne Niederschlag sogleich in ein rothes, wenig lösliches und krystallinisches Pulver um; in diesem Salze ist 1 Aequivalent Platinchlorid verbunden mit einem Aequivalent der Chlorverbindung $N_2 H_6 Pt Cl$. Das grüne Salz von Magnus löst sich in einer kochenden Lösung von Platinchlorid und giebt beim Erkalten dasselbe rothe Salz in kleinen, sehr glänzenden Krystallen. Die Platinlösung ist dunkel weinroth und enthält nothwendigerweise Platinchlorür, verbunden mit dem überschüssig angewandten Platinchlorid.

Das rothe Salz hat zur Formel:

$$Pt\,Cl_2,\ N_2 H_6 Pt\,Cl,$$

welche giebt:

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
2 Pt =	2467,00	58,41	58,21	58,45
4 N =	354,08	8,38	8,58	8,38
12 H =	75,00	1,79	—	—
6 Cl =	1326,95	31,42	31,51	31,43
	4223,03	100,00.		

(Das Salz I. wurde aus dem Salze von Magnus dargestellt; das II. durch $N_2 H_6 Pt Cl$ mit Platinchlorid im Ueberschuss.)

Die Art der Zersetzung, welche einige dieser Platinverbindungen durch die Wärme erleiden, machen die Existenz eines Stickstoffplatins sehr wahrscheinlich, welches die dem Ammoniak $N H_3$ entsprechende Formel $N Pt_3$ haben würde.

In der That giebt der durch Erhitzen der Basis $N_2 H_6 Pt O, HO$ bis 110° erhaltene Körper bei 160 bis 190° Wasser und Ammoniak. Bei 195° und mitunter sogar schon bei 190° zersetzt sich

zurückbleibende Körper heftig in Stickstoff und Platin. Ich
ıe vergebens versucht, diese Stickstoffverbindung zu isoliren,
lche sich bei einer Temperatur zu bilden scheint, die der sehr
ıe liegt, bei welcher sie sich zersetzt.

Folgende Gleichung lässt den Vorgang leicht erkennen:

$$3\,(NH_3\,Pt\,O) = [N\,Pt_3] + H_3\,O_3 + N_2\,H_6.$$

Die Menge des gesammelten Stickstoffes stand immer sehr
lkommen mit dieser Zersetzung in Uebereinstimmung; die
:hnung gab 3,8 Proc. Stickstoff, ich erhielt 3,7 Proc.

Das Salz von **Magnus** $NH_3\,Pt\,Cl$ verhält sich eben so; es
bt bei der Zersetzung reinen Stickstoff, Platin, Chlorwasser-
ffsäure und Chlorwasserstoff-Ammoniak.

Die Gleichung

$$3\,(NH_3\,Pt\,Cl) = 2\,(Cl\,H,\ NH_3) + Cl\,H + [N\,Pt_3]$$

deutlicht die Bildung der erhaltenen Producte; sie verlangt
2 Proc. Stickstoff und der Versuch gab 3,34 Proc. Sie be-
st endlich die vorübergehende Bildung des Stickstoffplatins
$^{?}t_3$ während eines Zeitpunctes der Zersetzung.

Tabelle der Verbindungen dieser zwei Platinbasen.

Erste Reihe.

$N_2\,H\,Pt\,O,\ H\,O$, isolirte Basis.
$N_2\,H\,Pt\,O,\ S\,O_3$, schwefelsaures Salz.
$N_2\,H\,Pt\,O,\ N\,O_5$, salpetersaures Salz.
$N_2\,H_6\,Pt\,O,\ 2\,CO_2,\ H\,O$, doppelt-kohlensaures Salz.
$N_2\,H_6\,Pt\,O,\ 2\,CO_2,\ H\,O + N_2\,H_6\,Pt\,O,\ CO_2$, anderthalb-kohlensaures Salz.
$N_2\,H_6\,Pt\,O,\ CO_2\,H\,O$, neutrales kohlensaures Salz.
$N_2\,H_6\,Pt\,Cl,\ H\,O$, Chlorür.
$N_2\,H_6\,Pt\,Br$, Bromür.
$N_2\,H_6\,Pt\,I$, Jodür.
$N_2\,H_6\,Pt\,Cl + Pt\,Cl_2$, rothes Doppelsalz.
$2\,(N_2\,H_6\,Pt\,Cl) + Pt\,Cl_2$, grünes Doppelsalz.

Zweite Reihe.

$N\,H_3\,Pt\,O$, durch Erhitzen von $N_2\,H_6\,Pt\,O$,
$N\,H_3\,Pt\,O,\ N\,O_5$, salpetersaures Salz.
$N\,H_3\,Pt\,O,\ S\,O_3\,H\,O$, schwefelsaures Salz

NH_3 Pt I, Jodür.
NH_3 Pt Cy, Cyanür.
NH_3 Pt Cl, Chlorür, grünes Salz von Magnus und dessen isomeres gelbes.

Das Cyanür und die Verbindung NH_3 Pt O, durch Erhitzen der Base N_2H_6 Pt O, HO bis 110° erhalten, ausgenommen, lösen sich alle Salze der zweiten Reihe in Ammoniak und erzeugen die der ersten Reihe wieder.

Selbst durch hinlängliches Erhitzen gewisser Salze der Reihe mit 2 Aequivalenten Ammoniak erhält man die der Reihe mit 1 Aequivalent entsprechenden Salze. Wir haben gesehen, dass durch Kochen mit Wasser das Jodür N_2H_6 Pt I 1 Aequivalent Ammoniak verliert und sich in ein gelbes Pulver NH_3 Pt I verwandelt. Diess ist eben so wie bei der Chlorverbindung N_2H_6 Pt Cl + HO, welche bei 250° zuerst ihr Wasser HO, hierauf 1 Aequivalent Ammoniak NH_3 verliert und sich in ein gelbes, dem Salze von Magnus NH_3 Pt Cl isomeres Pulver umwandelt.

Diese zwei so eben beschriebenen Reihen stellen gewissermaassen die Existenz zweier neuer Basen auf, die Platin enthalten. Jede dieser Basen ist Untersuchungen unterworfen worden, die keinen Zweifel über ihre alkalischen Eigenschaften und die feste Verbindung ihrer bildenden Elemente zulassen. In einem derselben N_2H_6 Pt O übersteigt diese alkalische Eigenschaft an Stärke das Platinoxyd, sogar das Ammoniak, also beinahe wie das Kali.

Es fragt sich nun, wie man so constituirte Basen betrachten soll.

Es ist unmöglich, hier dem Ammoniak die Rolle unterzulegen, welche der des Wassers nach der von Robert Kane auf die Verbindungen der Metalloxyde mit Ammoniak angegebenen Theorie gleicht *). Berzelius nimmt an, dass die Säure sich mit Ammoniumoxyd verbunden hätte, und dass dieses Salz hierauf mit einer eigenthümlichen Verbindung des Platins, welche er die *Copula* nennt, vereinigt sei. Er stellt demnach das schwefelsaure Salz der Basis dar durch:

---

*) *Annales de Chim. et de Phys.* 2. *Série. T. LXXII. p.* 337.

$NH_3 HO SO_3 + NH_2 Pt$ *),
Copula.

Ohne die Constitution dieser verschiedenen Verbindungen auf bestimmte Weise aufzustellen, so scheint es uns doch, als könnte man sich auf leichtere Weise einen Begriff davon machen, wenn man annimmt, dass sich das Ammoniak fest mit dem Platinoxyd verbinde, um zwei besondere Basen zu bilden. Diese Platinverbindung zeigt eine merkwürdige Beständigkeit, während im Gegentheil das Ammoniak mit den andern Metalloxyden im Allgemeinen unbeständige Körper bildet und nur unter der Mitwirkung starker Säuren verbunden bleibt. Man kann sich ohne Mühe hieraus vorstellen, das sich 1 oder 2 und manchmal mehrere Aequivalente Ammoniak mit einem und demselben Oxyde verbinden können, um *Basen* zu bilden. Dieses Verhältniss gleicht ganz dem des Wassers, welches, wenn es sich mit Oxyden verbindet, verschiedene Basen des Oxyds bilden kann, das durch einfache Vereinigung des Metalles mit Sauerstoff entstanden ist.

Millon hat in seiner interessanten Abhandlung über die freie und gebundene Jodsäure (dieses Journal Bd. XXXI. S. 449) diese Ansicht für die Oxyde des Calciums, Magnesiums und Kupfers aufgestellt, und es scheint uns, dass sie sich vollkommen auf die Ammoniakverbindungen anwenden lässt.

So könnte ein Oxyd, indem es sich mit Wasser, mit Ammoniak, mit Ammoniak und Wasser und bisweilen mit sich selbst verbindet, folgende Basen bilden, die fähig sind, 1 Aequivalent Säure $\bar{A}$ zu sättigen.

$[NH_3 MO]$, $[NH_3 HO]$, $[NH_3 PtO]$.

$[N_2H_6 MO]$, $[N_2H_6 CuO]$, $[NH_6 PtO]$.

$[3 (NH_3) NiO\ 4HO] + CrO_3$, chromsaures Nickeloxyd-Ammoniak, analysirt von Malaguti und Sarzeau.

$[CaO, HO] + IO_5$, jodsaurer Kalk, analysirt von Millon.

$[MgO, 4HO] + IO_5$, jodsaure Magnesia, analysirt v. Millon.

$[3 MgO] + 3 IO_5$, dreifach-jodsaure Magnesia, dem dreifach-jodsauren Kali entsprechend.

$[CuO\ HO] + IO_5$, jodsaures Kupferoxyd, erste Form.

---

*) Berzelius, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie etc. Jahrg. XXI. 104.

$[3\,CuO] + \bar{I}O_5$, jodsaures Kupferoxyd, zweite Form.
$[6\,CuO] + \bar{I}O_5$, jodsaures Kupferoxyd, dritte Form.

Eine genauere Prüfung der Ammoniakverbindungen und der verschiedenen Wassergehalte der Metalloxyde würde wahrscheinlich die beträchtliche Anzahl der Basen verringern, welche diese Ansicht für den ersten Augenblick voraussehen lässt.

LXI.

Beiträge zur Kenntniss der Schwefelalkalien in Beziehung auf ihre Anwendung zur Bereitung des Schlippe'schen Salzes.

Von

C. E. Jemsen.

Durch Liebig's Versuche ist das Verhalten des $\overset{'''}{Sb}$ zu den ätzenden Alkalien hinreichend aufgeklärt worden.

Es kann genügen, kurz zu erwähnen, dass sich 2 At. $\overset{'''}{Sb}$ mit 3 At. Alkali, z. B. $\dot{Na}$, so zersetzen, dass 1 At. $\overset{'''}{Sb}$ seinen Schwefel gegen den Sauerstoff der 3 At. $\dot{Na}$ austauscht, dass sich also 1 At. $\dddot{Sb}$ und 3 At. $\acute{Na}$ bilden, welche letztere sich mit dem anderen At. $\overset{'''}{Sb}$ vereinigen.

Diesen eben beschriebenen Vorgang hindert aber die Verwandtschaft des $\dddot{Sb}$ zu den ätzenden Alkalien. Das frisch erzeugte $\dddot{Sb}$ bemächtigt sich nämlich eines Theiles $\dot{Na}$, und so kann nicht das ganze At. $\overset{'''}{Sb}$ zersetzt werden. Es bleibt mehr als 1 At. $\overset{'''}{Sb}$ unzerlegt, welches sich mit $\acute{Na}$ zum Theil zu einer Lösung vereinigt, zum Theil mit weniger $\acute{Na}$ als unlösliche Verbindung (Schwefelantimon-Schwefelnatrium) zurückbleibt.

1) Erhitzt man das Gemenge zum Kochen, so löst sich das Schwefelantimon-Schwefelnatrium fast ganz auf, schlägt sich aber beim Erkalten grösstentheils wieder nieder und bildet mit dem $\dot{Na}\,\dddot{Sb}$ *Crocus antimonii.* Da das Antimonoxyd-Natron in Wasser und schwachen Laugen löslich ist, so enthält die Flüssigkeit, wenn hinreichend Wasser vorhanden, auch noch dieses in Lösung, dann besteht der Rückstand grösstentheils nur aus Schwefelantimon-Schwefelalkali.

2) Nimmt man aber auf 2 At. S̋b 4 At. Ṅa, so bleibt bei hinreichend Wasser Alles gelöst, nur mit dem Unterschied, dass hier in *der heissen Lösung* auf 3 At. Ṅa nur 1 At. S̋b, in obiger heisser Lösung aber noch mehr als 1 At. S̋b enthalten sind.

3) Löst man $1\frac{1}{2}$ At. Ṅa in Wasser, sättigt es mit Ḣ und fügt $\frac{1}{2}$ At. Ṅa hinzu, so erhält man nach Berzelius (4. Auflage. Bd. II, S. 306) Einfach-Schwefelnatrium, hier 3 At. Ṅa. Fügt man 1 At. S̋b hinzu und erhitzt, so erhält man eine wasserklare Lösung. Ṁg S̈ giebt damit *einen starken braunen Niederschlag*. Mit 2 At. S gekocht, *bleibt sie klar* und enthält nun 1 At. Schlippe'sches Salz.

Nimmt man statt des auf nassem Wege gewonnenen Ṅa *ein durch Glühen von* Ṅa S̈ *mit Kohle bereitetes*, so verhält sich das Sb *eben so dagegen.*

4) Nimmt man *mehr als* 1 At. S̋b, so wird die Lösung beim Erhitzen gelb und *lässt beim Erkalten* S̋b *mit* Ṅa *fallen*. Fügt man zur heissen Lösung 2 At. S, so wird das mehr aufgenommene S̋b *gleichfalls* gefällt.

5) Nimmt man *einen grossen Ueberschuss von* S̋b, so gesteht Alles beim Erkalten zu einem gallertartigen Brei, und filtrirt man die Flüssigkeit davon ab, so liefert sie *mit* Ṁg S̈ *nur noch einen sehr geringen Niederschlag. Fast alles* Ṅa *ist beim Erkalten in den Niederschlag gegangen.*

6) Kocht man die unter 1 erwähnte Lösung mit 2 At. S, *so scheidet sich* S̋b *ab*, die unter 2 erwähnte *bleibt unter gleichen Verhältnissen klar.*

Behandelt man also 2 At. S̋b mit 4 At. Ṅa und 2 At. S, so wird das eine Atom S̋b zur Bildung von Schlippe'schem Salz verwandt, das andere in S̈b umgewandelt. Letzteres geht für den beabsichtigten Zweck verloren.

Will man auch dieses At. S̋b benutzen, so muss man dessen Umwandlung in S̈b verhindern und zwar dadurch, dass man das Na zuvor in Schwefelnatrium verwandelt, so dass die Flüssigkeit kein freies Ṅa mehr enthält.

7) Löst man in 1 Gewichtstheil Ṅa-Lauge so viel S, als sich darin auflösen will, und fügt dann ein gleiches Gewicht Ṅa-Lauge hinzu, so erhält man eine Flüssigkeit, die auf 1 At. Ṅa S̈, 2 At. Ṅa enthält. (Fresenius, Anleitung zur Analyse, S. 33. 3. Aufl.

Es ist hier zwar von $\dot{K}$ die Rede, da sich aber $\dot{Na}$ gegen S wie $\dot{K}$ verhält, so müssen auch gleiche Producte gebildet werden.)

8) Kocht man 3 At. $\overset{''}{Na}$ (nach 7 bereitet) mit 1 At. $\overset{'''}{Sb}$, so müsste man unter Abscheidung von 1 At. S nur Schlippe'sches Salz in Auflösung neben $\dot{Na}\,\dddot{S}$ erhalten. Es findet sich aber *neben* S *auch noch* $\dddot{Sb}$ *im Rückstande.* Substituirt man dem auf nassem Wege bereiteten $\overset{''}{Na}$ ein durch Glühen von $\dot{K}\,\dddot{S}_2$ mit Kohle erhaltenes $\overset{''}{K}$, *so tritt dasselbe Resultat nicht ein;* es bildet sich beim Kochen *kein* $\dddot{Sb}$.

Es muss auffallen, dass, wenn man, wie angeführt, 1 At. $\overset{'''}{Sb}$ mit 3 At. *Einfach*-Schwefelnatrium, *einerlei wie dasselbe bereitet wurde*, kocht, *kein* $\dddot{Sb}$ zurückbleibt, *solches sich aber bildet*, wenn das Natron mit 2 At. S zu $\overset{''}{Na}$ vereinigt ist, *aber nur bei dem auf nassem Wege bereiteten*, *nicht aber bei dem durch Schmelzen erhaltenen.* Es muss also eine *Verschiedenheit* zwischen den beiden Lösungen des $\overset{''}{Na}$ stattfinden, eine *Gleichheit* aber zwischen den beiden Lösungen des $\overset{'}{Na}$.

Da die Ermittelung des Grundes dieser Erscheinung nothwendig ein neues Licht auf das Verhalten des $\overset{'''}{Sb}$ zu den Schwefelalkalien werfen muss, so wurden mit letzteren noch folgende Versuche angestellt.

9) Versetzt man *concentrirte* Schwefelnatriumlösungen, einerlei auf welchem Wege sie bereitet wurden, mit $\dot{Mg}\,\dddot{S}$, so werden sie stets gefällt; die *Einfach-Schwefelnatrium* enthaltenden Lösungen und die *durch Auflösen* erhaltene des $\overset{''}{Na}$ *unter Entwickelung von* $\overset{'}{H}$, die *auf nassem Wege* bereitete des $\overset{''}{Na}$ *ohne dieselbe.*

Entsteht kein Niederschlag mehr und versetzt man dann die Lösungen mit einem Ueberschuss von $\dot{Mg}\,\dddot{S}$ und dampft sie ab, so entsteht, sowie sie concentrirter wird, auf's Neue ein Niederschlag, und nach dem Abdampfen zur Trockne enthält der Auszug des Rückstandes mit Wasser keine Spur Schwefelnatrium mehr. Bleisalze geben einen vollkommen weissen Niederschlag von $\dot{Pb}\,\dddot{S}$. Der Rückstand liefert, mit verdünnten Säuren behandelt, ohne Entwickelung von $\overset{'}{H}$, ein Magnesiasalz, mit Hinterlassung von Schwefel.

Wendet man dieselben aber *verdünnt* an, so verhält sich die Sache ganz anders.

10) Sättigt man $\dot{Na}$-Lauge mit $\overset{'}{H}$ und verdünnt sie mit Wasser, *so* giebt sie *keinen* Niederschlag mit $\dot{Mg}\,\dddot{S}$.

Eben so wenig eine Lösung von 5fach-Schwefelnatrium, durch Kochen von überschüssigem S mit $\dot{Na}\,\dot{\bar{H}}$ oder $\dot{Na}$ bereitet.

11) Sättigt man 1 Th. $\dot{Na}$-Lauge mit $\acute{\bar{H}}$ und fügt dann ein gleiches Gewicht $\dot{Na}$-Lösung hinzu, *so giebt diese Lösung mit* $\dot{Mg}\,\dddot{S}$ *sogleich einen Niederschlag*, selbst wenn man statt eines gleichen Gewichts $\dot{Na}$-Lauge nur $\frac{1}{20}$ hinzusetzt.

12) Dampft man die im letzten Versuche erwähnte, mit $\frac{1}{20}$ $\dot{Na}$-Lauge versetzte $\acute{Na}\acute{\bar{H}}$-Lösung in einer Retorte zur Trockne ab und löst die trockene Salzmasse in Wasser, so giebt sie eben so, als ob sie nicht abgeraucht wäre, mit $\dot{Mg}\,\dddot{S}$ einen Niederschlag.

13) 100 Gran $\dot{Na}$-Lauge wurden mit $\acute{\bar{H}}$ gesättigt, der überschüssige $\acute{\bar{H}}$ durch Kochen ausgetrieben und dann mit 20 Gran $\dot{Na}$-Lauge versetzt, hierauf verdünnt, $\dot{Mg}\dddot{S}$-Auflösung zugefügt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet. Er wog 4,7 Gran.

14) 40 Gran $\dot{Na}$-Lauge wurden mit überschüssigem S gekocht, filtrirt, dann mit 20 Gran $\dot{Na}$-Lauge versetzt, verdünnt und mit $\dot{Mg}\,\dddot{S}$ gefällt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wog 4,8 Gran.

Nach den beiden letzten Versuchen zu urtheilen, scheint es ganz gleich zu sein, ob ich $\dot{Na}$ zu $\overset{'''''}{Na}$ oder $\acute{Na}\,\acute{\bar{H}}$ setze. In beiden Fällen muss dasselbe frei neben dem andern Salze bestehen können, sonst hätten die Niederschläge nicht dasselbe Gewicht haben können.

Die Lauge also, welche entsteht, wenn man 1 At. $\acute{Na}\,\acute{\bar{H}}$ mit 1 At. $\dot{Na}$ versetzt, und welche gewöhnlich für *Einfach-Schwefelalkali haltend* angesehen wird, *scheint hiernach* $\acute{Na}\,\acute{\bar{H}}$ *und freies* $\dot{Na}$ *neben einander zu enthalten.*

15) Versetzt man eine auf *nassem Wege* bereitete Lösung des $\acute{Na}$ nach der Verdünnung mit $\dot{Mg}\,\dddot{S}$, so entsteht *sogleich ein Niederschlag.* Selbst wenn man der mit S gesättigten $\acute{Na}$-Lauge nur $\frac{1}{20}$ $\dot{Na}$-Lauge zufügt, entsteht sogleich ein Niederschlag. *Eben so* verhält sich die *durch Auflösen des durch Schmelzen bereiteten* $\overset{''}{K}$ *erhaltene Lösung.*

Es enthalten also die *auf beiden Wegen erhaltenen Lösungen* sowohl des $\acute{Na}$ als des $\overset{''}{Na}$ ($\overset{''}{K}$) *freies* $\dot{Na}$.

16) Sättigt man $\dot{Na}$ mit $\acute{\bar{H}}$ und löst in dem $\acute{Na}\acute{\bar{H}}$: $\overset{'''''}{Sb}$ auf, *so entweicht* $\acute{\bar{H}}$.

17) Fügt man aber noch ein gleiches Gewicht $\dot{\mathrm{Na}}$ hinzu und löst dann $\overset{\prime\prime\prime}{\overline{\mathrm{Sb}}}$ darin auf, *so wird kein* $\acute{\overline{\mathrm{H}}}$ *frei.*

18) Löst man in einer Auflösung des durch Glühen bereiteten $\acute{\mathrm{Na}}$ und $\overset{\prime\prime}{\mathrm{Na}}$ ($\overset{\prime\prime}{\mathrm{K}}$) $\overset{\prime\prime\prime}{\overline{\mathrm{Sb}}}$, so entwickelt sich *kein* $\acute{\overline{\mathrm{H}}}$.

19) Verdünnt man aber die erwähnten Auflösungen des durch Glühen erhaltenen $\acute{\mathrm{Na}}$ und $\overset{\prime\prime}{\mathrm{Na}}$ ($\overset{\prime\prime}{\mathrm{K}}$) mit vielem Wasser und versetzt sie mit einer verdünnten Lösung von $\dot{\mathrm{Mg}}\dddot{\mathrm{S}}$, so lange noch ein weisser Niederschlag von $\dot{\mathrm{Mg}}$ entsteht, filtrirt letzteren ab und erwärmt das Filtrat, so wird ein über die Flüssigkeit gehaltenes, mit Bleiessig getränktes Papier nicht verändert. Fügt man dem Filtrate nun ein wenig $\overset{\prime\prime\prime}{\overline{\mathrm{Sb}}}$ hinzu, *so entwickelt sich unter Auflösung desselben* $\acute{\overline{\mathrm{H}}}$ und das Papier wird augenblicklich geschwärzt. In dem Filtrate bringt $\dot{\mathrm{Mg}}\dddot{\mathrm{S}}$ einen braunen Niederschlag hervor. Die Lösung verhält sich also genau wie die mit $\acute{\overline{\mathrm{H}}}$ gesättigte $\dot{\mathrm{Na}}$-Lauge, der man darauf ein gleiches Gewicht Lauge zufügte (s. unter 3).

Die Lösungen des *durch Glühen* bereiteten $\acute{\mathrm{Na}}$ und $\overset{\prime\prime}{\mathrm{Na}}$ enthalten also eben so *wie die auf nassem Wege bereitete Lösung* des $\acute{\mathrm{Na}}$, $\acute{\overline{\mathrm{H}}}$ und zwar sehr wahrscheinlich als $\acute{\mathrm{Na}}\,\acute{\overline{\mathrm{H}}}$.

20) Behandelt man eine *auf nassem Wege* bereitete Auflösung von $\overset{\prime\prime}{\mathrm{Na}}$ auf gleiche Weise, so entwickelt die Flüssigkeit *weder gleich, noch nach dem Fällen mit* $\dot{\mathrm{Mg}}\dddot{\mathrm{S}}$ die *geringste Spur* $\acute{\overline{\mathrm{H}}}$, wenn sie mit $\overset{\prime\prime\prime}{\overline{\mathrm{Sb}}}$ behandelt wird.

Sie enthält also *kein* $\acute{\mathrm{Na}}\,\acute{\overline{\mathrm{H}}}$ und unterscheidet sich dadurch von den drei anderen Lösungen.

21) Bringt man in eine 3 At. $\acute{\mathrm{Na}}\,\acute{\overline{\mathrm{H}}}$ haltende Lösung 1 At. $\dddot{\overline{\mathrm{Sb}}}$, so entsteht eine wasserklare Auflösung von 1 $\overset{\prime\prime\prime}{\overline{\mathrm{Sb}}}$ mit 3 $\acute{\mathrm{Na}}$ unter Abscheidung von 3 At. $\acute{\overline{\mathrm{H}}}$. Der S des $\acute{\overline{\mathrm{H}}}$ verbindet sich mit dem Antimon, nicht aber der S des $\acute{\mathrm{Na}}$.

Wenn also beim Kochen der freies $\dot{\mathrm{Na}}$ enthaltenden Lösungen des $\acute{\mathrm{Na}}$ und *des durch Glühen* bereiteten $\overset{\prime\prime}{\mathrm{Na}}$ ($\overset{\prime\prime}{\mathrm{K}}$) mit $\overset{\prime\prime\prime}{\overline{\mathrm{Sb}}}$ sich *kein* $\dddot{\overline{\mathrm{Sb}}}$ bildet (siehe unter 8), so kommt diess daher, *weil dasselbe beim Entstehen sogleich durch den* $\acute{\overline{\mathrm{H}}}$ *des in diesen Lösungen enthaltenen* $\acute{\mathrm{Na}}\,\acute{\overline{\mathrm{H}}}$ (siehe unter 19) *wieder in* $\overset{\prime\prime\prime}{\overline{\mathrm{Sb}}}$ *umgewandelt wird.* Die *auf nassem Wege* bereitete Lösung des $\overset{\prime\prime}{\mathrm{Na}}$ enthält *kein* $\acute{\mathrm{Na}}\,\acute{\overline{\mathrm{H}}}$; es *bildet sich* $\dddot{\overline{\mathrm{Sb}}}$ beim Kochen mit $\overset{\prime\prime\prime}{\overline{\mathrm{Sb}}}$.

22) Sättigt man 1 At. $\dot{\mathrm{Na}}$-Lauge mit $\acute{\overline{\mathrm{H}}}$ und fällt mit einem anderen At. $\dot{\mathrm{Na}}$-Lauge aus einer Lösung von $\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{S}}$ das $\dot{\mathrm{Cu}}$, wäscht *letzteres* sorgfältig aus und bringt es dann in die durch Auskochen

vom überschüssigen $\acute{H}$ befreite Lösung des $\acute{Na}\acute{H}$, so fällt $\acute{Cu}$ nieder. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun freies $\acute{Na}$ und $\acute{Na}\,\acute{H}$.

Die Bildung des $\acute{Cu}$ lässt sich hier auf zweierlei Art erklären. Entweder entsteht dasselbe, indem das $\acute{H}$ des $\acute{Na}\,\acute{H}$ allein sich mit dem $\dot{Cu}$ zersetzt, oder indem sich auch das $\acute{Na}$ oxydirt und seinen S an Cu abgiebt. Wenn der H des $\acute{H}$ eine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, dass derselbe sogar dem $\dot{Na}$ den O entzieht und gegen seinen S austauscht, so ist es nicht wahrscheinlich, dass er seinen S gegen den O des $\dot{Cu}$ nicht eben so leicht hergeben sollte, so lange noch $\acute{H}$ genug zur Zersetzung desselben vorhanden ist; *gerade so wie im vorigen Versuche.*

Es scheint also wahrscheinlicher zu sein, dass die erstere Erklärung die richtigere ist; dann entsteht aber die Frage, woher das freie $\acute{Na}$ sich bildet.

Die Anwesenheit des letzteren könnte für die zweite Erklärungsart sprechen.

Da sich $\dot{Cu}$ nicht mit $\acute{Na}$ verbindet, so bleibt, wenn man nach der ersten Erklärung geht, das $\acute{Na}$ frei in der Flüssigkeit und es bleibt nur die Ansicht übrig, dass das $\acute{\acute{Na}}$ in $\acute{Na}$ und $\acute{Na}\,\acute{H}$ unter Zersetzung von $\acute{H}$ zerfällt. Diess geschieht auch, wenn man durch Glühen bereitetes $\acute{Na}$ in Wasser löst.

Wenn der Sauerstoff des $\dot{Na}$ bei Anwesenheit von $\acute{H}$ sich gegen dessen S austauscht, so wird diess nicht durch die Verwandtschaft des Na zum S bedingt, denn S allein bildet mit $\dot{Na}$ in der Kälte kein $\acute{Na}$, noch $\acute{\acute{Na}}$, selbst nicht im *statu nascente* (siehe unter 26), sondern es ist die Verwandtschaft des H zum O. Nur der Umstand, dass sich $\acute{H}$ mit $\acute{Na}$ zum Salze verbindet, verhindert die Zerlegung des letzteren.

Wenn $\acute{H}$ in $\dot{Na}$-Lösung geleitet wird und man beobachtet den Moment, wo dieselbe aufhört $\dot{Mg}\dddot{S}$ zu fällen, so ist im selbigen Augenblicke auch alles $\dot{Na}$ in $\acute{Na}\,\acute{H}$ verwandelt, es bildet sich also nicht erst alles Na in $\acute{Na}$ um, welches *dann erst* mit $\acute{H}$ sich zu $\acute{Na}\acute{H}$ zu vereinigen anfängt, *sondern letzteres Salz ist vom ersten Augenblicke der Einwirkung des* $\acute{H}$ *neben* $\dot{Na}$ *in der Flüssigkeit enthalten*, wie sich leicht nach 19 nachweisen lässt. Vergebens möchte man versuchen, das $\acute{Na}$ einzig durch Einleiten von $\acute{H}$ in $\dot{Na}$-Lösung zu bereiten.

Es lassen sich aus diesen Versuchen wohl mit Recht die Folgerungen ziehen, dass:

a) wenn man eine Lösung von 1 At. $\acute{Na}\,\dot{H}$ mit einem At. $\dot{Na}$ versetzt, die Flüssigkeit keineswegs $\acute{Na}$, sondern $\dot{Na}$ und $Na\,\acute{H}$ neben einander enthält (s. 11, 12, 13);

b) dass $\acute{Na}$ bei seiner Lösung in Wasser keineswegs als solches aufgenommen wird, sondern dass 2 At. $\acute{Na}$ 1 At. $\dot{H}$ zersetzen und in 1 At. $\dot{Na}$ und 1 At. $\acute{Na}\,\acute{H}$ zerfallen, dass es sich also ähnlich wie $\acute{Ba}$, $\acute{Ca}$, $\acute{Sr}$ verhält (s. 15, 19, 21, 22);

c) dass $\acute{Na}$ in wässeriger Auflösung gar nicht existirt;

d) dass auch die höheren Schweflungsstufen des Na, wenigstens $\acute{Na}$, sich dem $\acute{Na}$ ähnlich verhalten und nur darin sich unterscheiden, dass sich neben $\dot{Na}$ und $\acute{Na}\,\acute{H}$ auch $\overset{\prime\prime\prime\prime}{Na}$ bildet.

$\acute{Na}$ z. B. zerlegt sich so, dass 8 At. $\acute{Na}$ zerfallen in:

$$\left.\begin{array}{l} 4\ \text{At.}\ \dot{Na} \\ 4\ \text{At.}\ \acute{Na}\,\acute{H} \\ 4\ S \end{array}\right\} = \begin{array}{l} 1\ \text{At.}\ \overset{\prime\prime\prime\prime}{Na} \\ 3\ \text{At.}\ \acute{Na}\,\acute{H} \\ 1\ \text{At.}\ \dot{H}. \end{array}$$

Der frei werdende $\acute{H}$ zerlegt sich wieder mit einem Theile des frei gewordenen $\dot{Na}$.

23) Wird eine $\acute{Na}\,\acute{H}$ haltende, durch Kochen vom überschüssigen $\acute{H}$ befreite Lösung der Luft ausgesetzt, so wird sie alsbald gelb und giebt dann einen Niederschlag mit $\dot{Mg}\dddot{S}$. Sie absorbirt nun auf's Neue $\acute{H}$ und wird, wenn sie damit übersättigt, nicht mehr durch $\dot{Mg}\dddot{S}$ getrübt.

Entstand hier die höchste Schweflungsstufe des Na neben freiem $\dot{Na}$, oder vielleicht $\acute{Na}$? Nach dem Verhalten des durch Glühen gewonnenen $\acute{Na}$ ($\acute{K}$), welchés beim Auflösen auf freies $\dot{Na}$ reagirt, scheint es die höchste Schweflungsstufe zu sein. Oder bildet sich durch die $\ddot{C}$ der Luft $\dot{Na}\,\ddot{C}$?

24) Nimmt man an, dass $\acute{Na}\,\acute{H}$ durch den Sauerstoff der Luft so zersetzt wird, dass sich zuerst der H des $\acute{H}$ oxydirt, so können 8 At. $\acute{Na}\,\acute{H}$ sich in 2 At. $\overset{\prime\prime\prime\prime}{Na}$ und 6 At. $\dot{Na}$ zerlegen, wobei sich 8 At. $\dot{H}$ bilden. Die 6 At. $\dot{Na}$ können zerfallen in 3 At. $\dot{Na}$ und 3 At. $\acute{Na}\,\acute{H}$ durch Aufnahme von 3 At. $\dot{H}$. Oder wenn man diese 3 At. $\acute{Na}\,\acute{H}$ abzieht, so entstanden aus 5 At. $\acute{Na}\,\acute{H}$ 3 At. $\dot{Na}$ und 2 At. $\overset{\prime\prime\prime\prime}{Na}$. Dann darf die Lösung, so lange sie noch $\acute{Na}\,\acute{H}$ enthält, weder $\dot{Na}\,\ddot{C}$, noch $\dot{Na}\,\ddot{S}$ enthalten.

25) Setzt man aber $\acute{Na}\,\acute{H}$ in offener Schale der Luft aus, so wird sie alsbald gelb und hält dann $\dot{Na}\,\ddot{C}$ und $\dot{Na}\,\ddot{S}$ in Lösung. Nach vollendeter Zersetzung ist sie wieder weiss. Sie enthält

jetzt nur $\dot{Na}\,\ddot{C}$ und $\dot{Na}\,\ddot{S}$. *So lange die Zersetzung dauert, entweicht* $\acute{H}$, es scheidet sich aber *kein* oder *unbedeutend* S ab.

26) Kocht man aber 2 At. $\dot{Na}\,\acute{H}$ mit S im Ueberschuss (d. h. bereitet man sich 2 At. $\overset{'''}{Na}$ ohne Nebenproducte), filtrirt, setzt 3 At. $\dot{Na}$ hinzu und prüft die Mischung auf $\ddot{S}$, so findet man sie frei davon.

Setzt man sie nun in offener Schale der Luft aus, *so hat sich schon nach* 12 *Stunden eine Menge* S *abgeschieden* und die Flüssigkeit enthält $\ddot{S}$ und $\dot{Na}\,\ddot{C}$.

27) Leitet man in der Kälte durch $\dot{Na}\,\acute{H}$ *von* $\ddot{C}$ *befreite Luft*, so wird das Salz *nicht im mindesten zersetzt*, es lässt sich weder $\acute{Na}$ durch $\dot{Mg}\,\dddot{S}$ noch $\ddot{S}$ nachweisen. Würde der H des $\acute{H}$ durch den O der Luft oxydirt, verbände sich der S mit $\dot{Na}$, so könnte die Flüssigkeit zuletzt nur $\acute{Na}$ enthalten. Der O wirkt aber auf den $\acute{H}$ gar nicht ein, *so lange derselbe noch mit dem* $\dot{Na}$ *vereinigt ist.*

28) Fügt man 1 At. S zu 1 At. $\dot{Na}\,\acute{H}$, so müsste, wenn sich $\acute{Na}$ bildete, *aller* $\acute{H}$ ausgetrieben werden. Bildet sich aber eine der Schwefelmenge entsprechende Quantität $\overset{'''}{Na}$, so muss noch $\dot{Na}\,\acute{H}$ *unzersetzt* bleiben; die Flüssigkeit *muss noch* $\acute{H}$ *enthalten.*

29) Kocht man nun 1 At. $\dot{Na}\,\acute{H}$ unter Luftabschluss mit 1 At. S, so löst es sich unter Entwickelung von $\acute{H}$. Leitet man nun kohlensäurefreie Luft durch die Flüssigkeit, so bildet sich in der Kälte langsam, schneller, wenn man die Flüssigkeit kochend erhält, $\ddot{S}$ *unter fortwährender Entwickelung von* $\acute{H}$; *es scheidet sich kein* S *ab*, und wenn die Flüssigkeit entfärbt ist, enthält sie nur $\dot{Na}\,\ddot{S}$.

Wenn S mit $\dot{Na}\,\acute{H}$ in Berührung kommt, bildet sich also *kein* $\acute{Na}$, sondern $\overset{'''}{Na}$, sonst hätte sich nicht *während des ganzen Zeitraums der Zersetzung* $\acute{H}$ entwickeln können.

Nur $\overset{'''}{Na}$, nicht aber $\dot{Na}\,\acute{H}$ oxydirt sich zu $\dot{Na}\,\ddot{S}$. Der sich dabei abscheidende S löst sich in dem anwesenden $\dot{Na}\,\acute{H}$ unter Austreibung des $\acute{H}$, und dieser Process geht fort, bis Alles in $\dot{Na}\,\ddot{S}$ verwandelt ist. S kann natürlich nicht übrig bleiben.

Derselbe Process ohne $\acute{H}$-Entwickelung würde vor sich gehen, wenn man durch die unter 26 erwähnte *kochende* Mischung kohlensäurefreie Luft leitete. Zersetzt sich $\dot{Na}\,\acute{H}$ an der Luft, so ist es die $\ddot{C}$, die den Process einleitet. Es bildet sich $\dot{Na}\,\ddot{C}$ und der frei werdende und neu sich erzeugende $\acute{H}$ wird

dann durch den O der Luft zersetzt. S scheidet sich ab, es bildet sich $\overset{''''}{Na}$ aus diesem $\dot{Na}\,\ddot{S}$ u. s. w. Es findet sich *sogleich* $\dot{Na}\,\ddot{C}$ und $\dot{Na}\,\ddot{S}$, was nicht der Fall wäre, wenn die unter 24 erwähnte Ansicht richtig wäre.

In der unter 26 angeführten Mischung oxydirt sich zwar das $\overset{''''}{Na}$ auch zu $\dot{Na}\,\dddot{S}$; der sich abscheidende S kann sich aber nur in der Hitze mit $\dot{Na}$ verbinden, *er scheidet sich ab* und man erhält nur 2 At. $\dot{Na}\,\ddot{S}$ nebst 3 At. $\dot{Na}\,\ddot{C}$ und *freiem* S.

Es scheint mir hiernach erwiesen, dass *nur eine Lösung des* $\dot{Na}\,\dot{H}$ *ungefärbt* erscheint, dass schon allein *die gelbe Farbe* einer Schwefelalkali-Lösung die Gegenwart der *höchsten Schweflungsstufe* anzeigt, *alle anderen Schweflungsstufen* aber *in wässeriger Auflösung nicht zu existiren scheinen.*

Diese Resultate, angewandt auf das Verhalten der Schwefelalkalien zum $\overset{'''}{Sb}$, berechtigen zu der Folgerung, dass, wenn das $\overset{'''}{Sb}$ nicht mit der höchsten Schweflungsstufe des Na, dem $\overset{''''}{Na}$, in Berührung kommt, sich immer $\dot{Na}\,\dddot{Sb}$ bildet. Ausnahme macht das sogenannte $\dot{Na}$ und das durch Glühen bereitete $\dot{Na}$, hinsichtlich ihres $\dot{H}$-Gehaltes.

30) Kocht man $\dddot{Sb}$ mit $\overset{''''}{Na}$, so bildet sich $\overset{'''}{Sb}$, und in Folge dessen unter Schwefelabscheidung Schlippe'sches Salz.

Die abfiltrirte Flüssigkeit, mit einem Ueberschuss von $\dot{Ag}\,\ddot{N}$ versetzt, giebt nach abermaligem Filtriren mit $\dot{Ba}\,\ddot{N}$ einen Niederschlag von $\dot{Ba}\,\dddot{S}$. Es hatte sich also der Sauerstoff des $\dddot{Sb}$ mit S zu $\dddot{S}$ verbunden.

31) Kocht man aber $\overset{''''}{Na}$ mit $\dot{Na}\,\dddot{Sb}$, so wird letzteres weder aufgenommen, noch zersetzt.

Wenn bei der Bereitung des Schlippe'schen Salzes sich also die *Schwefelmenge zu der des* $\dot{Na}$ *so verhält*, dass sich *ausser* $\overset{''''}{Na}$ noch *freies* $\dot{Na}$ in der Flüssigkeit befindet, so erhält man unter allen Umständen $\dot{Na}\,\dddot{Sb}$. Es würde unnütz sein, der Mischung, nachdem sich dasselbe erzeugt, noch $\overset{''''}{Na}$ hinzuzufügen, da das $\dot{Na}\,\dddot{Sb}$ nicht dadurch zersetzt wird. S der Lauge später zugefügt, würde nur Anlass zur Bildung von $\overset{''''}{Na}$ geben und gleichfalls nichts nützen. *In dem überschüssigen* $\dot{Na}$ *liegt eine Hauptquelle des Verlustes an Salz.*

Eine zweite Quelle desselben liegt in einem Ueberschuss an $\overset{'''}{Sb}$ bei freiem $\dot{Na}$ (siehe unter 4 und 5). Das in der Hitze gelöste

$\overset{'''}{\mathrm{Sb}}$ fällt beim Erkalten in Verbindung mit $\overset{\prime}{\mathrm{Na}}$ nieder. Selbst bei $\overset{\prime}{\mathrm{Na}}$-*freien* Laugen wird dieser Ueberschuss schädlich, indem $\overset{'''}{\mathrm{Sb}}$, mit Schlippe'schem Salze gekocht, demselben $\overset{\prime}{\mathrm{Na}}$ entzieht, damit einen unlöslichen Niederschlag bildend. Dieser Fall tritt namentlich dann leicht ein, wenn man Antimonlebern auskocht, bei deren Bereitung man $\overset{'''}{\mathrm{Sb}}$ im Ueberschuss nahm.

Es bleibt noch ein dritter Fall übrig, dass nämlich zu viel S genommen wird. Dieser Ueberschuss thut aber weder dem Salze noch der Ausbeute Eintrag. Löst man $\overset{'''}{\mathrm{Sb}}$ in einer Schwefelnatriumlösung, die kein freies $\dot{\mathrm{Na}}$ enthält, *und diess kann nur eine* $\overset{'''''}{\mathrm{Na}}$ *enthaltende sein*, so werden von den 15 At. S, die in 3 At. $\overset{'''''}{\mathrm{Na}}$ enthalten sind, 10 At. S ausgeschieden, die man immer wieder verwenden kann.

Fasst man das im Obigen näher Erörterte noch einmal in's Auge, so kann man, um 2 At. $\overset{'''}{\mathrm{Sb}}$ in Schlippe'sches Salz zu verwandeln, nur $\overset{'''''}{\mathrm{Na}}$ und also 9 At. $\dot{\mathrm{Na}}$ und 36 At. S mit Vortheil anwenden. Natürlich muss man erst $\dot{\mathrm{Na}}$ mit S kochen, wodurch man 3 At. $\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\mathrm{S}}$ und 6 At. $\overset{'''''}{\mathrm{Na}}$ erhält, und es scheiden sich 20 At. S wieder aus, zur weiteren Benutzung.

Zur Sicherheit trage man nur so viel $\overset{'''}{\mathrm{Sb}}$ ein, als sich lösen will, oder besser, man lässt etwas $\overset{'''''}{\mathrm{Na}}$ überschüssig. Man sieht diess, wenn man 1—2 Tropfen der klaren Lösung mit ca. $\frac{1}{2}$ Unze starkem Schwefelwasserstoffwasser mischt. Entsteht sogleich eine weisse Trübung von sich abscheidendem S, so ist noch $\overset{'''''}{\mathrm{Na}}$ vorhanden.

Jetzt fügt man wieder $\dot{\mathrm{Na}}$ hinzu, um den ausgeschiedenen S zu lösen, und prüft von Zeit zu Zeit mit $\dot{\mathrm{Mg}}\,\ddot{\mathrm{S}}$, um jeden Ueberschuss an $\dot{\mathrm{Na}}$ zu vermeiden, oder man lässt etwas S ungelöst. Dann fügt man wieder $\overset{'''}{\mathrm{Sb}}$ zu u. s. w.

Bei dieser Art zu kochen geht man allen Uebelständen aus dem Wege und verliert keinen Bestandtheil unbenutzt.

Die Reaction mit Schwefelwasserstoffwasser beruht auf Folgendem. Eine sehr verdünnte Lösung von $\overset{'''''}{\mathrm{Na}}$ wird durch $\overset{\prime}{\mathrm{H}}$ vollkommen zersetzt. Es fällt S nieder und in der geklärten Flüssigkeit giebt Salzsäure keinen Niederschlag mehr. Es scheint, als ob $\overset{\prime}{\mathrm{H}}$ wie eine Säure wirkt, sich mit $\overset{\prime}{\mathrm{Na}}$ zu $\overset{\prime}{\mathrm{Na}}\,\overset{\prime}{\mathrm{H}}$ verbindend, indem es den S abscheidet. In concentrirter Lösung entsteht keine

Fällung, denn aus concentrirter $\dot{\mathrm{Na}}\,\mathrm{\acute{H}}$-Lösung treibt S den $\mathrm{\acute{H}}$ aus. Nimmt man eine verdünnte Lösung von Schlippe'schem Salze, so entsteht durch $\mathrm{\acute{H}}$ eine Fällung von $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$, in *sehr* verdünnten Lösungen entsteht nur eine rothe Färbung.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln kann die Bereitung des Schlippe'schen Salzes auf nassem Wege nicht mehr schwierig sein.

Wenn die gewöhnlichen Vorschriften abwechselnde Mengen Salz liefern, so liegt es in den fast immer zu geringen Mengen Schwefel und in der Reihenfolge, worin die Substanzen mit der Lauge in Berührung gebracht werden.

Sicherer ist die Methode des Schmelzens.

Zersetzt man 3 At. $\dot{\mathrm{Na}}\,\dddot{\mathrm{S}}$ mit Kohle und fügt zugleich 1 At. $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$ hinzu, so muss man eine Verbindung erhalten, der man nur noch 2 At. S hinzuzufügen hat, um ohne Nebenproducte Schlippe'sches Salz zu erhalten. Aehnlich ist die Vorschrift der *Pharm. slesvico-holsat.* Sie schreibt aber auf 4 Th. $\dot{\mathrm{Na}}\,\dddot{\mathrm{S}}$, 2 Th. $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$, $\frac{1}{2}$ Th. S und 1 Th. Kohle vor. Der S wird erst der geschmolzenen Masse zugesetzt. Schmilzt man diese Mengen, so löst sich die Leber leicht in Wasser auf und löst den S schon in gelinder Wärme. Die Lösung ist dunkelgelb, enthält freies $\dot{\mathrm{Na}}$ und $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Na}}$, es war also $\dot{\mathrm{Na}}\,\dddot{\mathrm{S}}$ und S im Ueberschuss, oder zu wenig $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$ vorhanden.

Nimmt man aber folgende Verhältnisse:

$\dot{\mathrm{Na}}\,\dddot{\mathrm{S}}$	4 Th.	=	3 Atome,
$\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$	$3\frac{1}{3}$ -	=	1 -
S	$\frac{5}{8}$ -	=	2 -
Kohle	1 -		

so erhält man eine gelbliche Lösung, die bei Anwendung von $6\frac{2}{3}$ Unzen $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$, 16 Unzen Salz lieferte.

Beim Schmelzen ist einige Sorgfalt anzuwenden.

Man trägt das Gemenge von $\dot{\mathrm{Na}}\,\dddot{\mathrm{S}}$, $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$ und Kohle in einen glühenden Tiegel, den man gut bedeckt hält, und giesst die Masse aus, sobald sie zu schäumen aufhört. Lässt man sie länger im Feuer, so oxydirt sich ein Theil $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$ zu $\dddot{\mathrm{Sb}}$, welches durch die *überschüssige* Kohle zu Metall reducirt wird.

Wird, wie gewöhnlich, unreines $\overset{''''}{Sb}$ genommen, so tritt der Umstand ein, dass die Laugen sehr dunkelgelb gefärbt erscheinen. Diess rührt von Schwefeleisen her. Setzt man etwas $\dot{N}a$ hinzu, so fällt dasselbe leicht heraus.

Ist der Gang zur Bereitung des Schlippe'schen Salzes der Art gewesen, dass sich neben demselben zugleich $\dot{N}a\,\ddot{S}b$ gebildet hatte, so weicht das erhaltene Salz von demjenigen, bei dessen Bereitung die Bildung desselben verhindert wurde, wenn auch nicht in der Form, doch in seinem Verhalten bedeutend ab.

Leitet man durch die Lösung eines solchen Salzes $\overset{\prime}{H}$, so trübt sich dieselbe sogleich, und es scheidet sich, wenn $\overset{\prime}{H}$ im Ueberschuss ist, ein starker Niederschlag von $\overset{''''}{Sb}$ ab, der zugleich $\overset{\prime}{N}a$ eingemengt enthält.

Setzt man zu einer Lösung desselben Salzes verdünnte Säure, so bildet sich ein röthlicher Niederschlag. Schüttelt man die so versetzte Lösung in einer verschlossenen Flasche, so findet man, dass das $\overset{\prime}{H}$ von der Flüssigkeit absorbirt wird. Zugleich wandelt der Niederschlag seine Farbe in Dunkelbraun und er enthält nun $\overset{''''}{Sb}$ und $\overset{'''''}{Sb}$ mit $\overset{\prime}{N}a$ verbunden. Kocht man reines Salz mit $\dot{N}a\,\ddot{S}b$, so nimmt es sogleich davon auf und giebt dann mit $\overset{\prime}{H}$ einen Niederschlag.

$\dot{N}a\,\ddot{S}b$ krystallisirt sehr innig mit dem Salze zusammen und lässt sich auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht vollkommen davon trennen.

Ein so verunreinigtes Salz wird, der Luft ausgesetzt, und selbst in verschlossenen Gefässen, sehr schnell braun. Das *reine* Salz bräunt sich nicht und bleibt, wenn es vollkommen trocken ist, jahrelang unverändert.

Dass ein mit $\dot{N}a\,\ddot{S}b$ verunreinigtes Salz auch einen dunkler gefärbten Goldschwefel liefert, dem $\overset{''''}{Sb}$ beigemengt ist, folgt gleichfalls aus dem Vorgetragenen.

XLII.

Ueber die Darstellung des schwefelunterschwefelsauren Kali's.

Von

Mathieu Plessy.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Série. T. XI. Juin* 1844.)

Langlois, dem man die Entdeckung der Schwefelunterschwefelsäure verdankt, erhält diese Säure in Verbindung mit Kali, indem er auf doppelt-schwefligsaures Kali Schwefel einwirken lässt. Langlois bewirkt diess folgendermaassen: er leitet bis zur Sättigung schweflige Säure in eine Lösung von reinem kohlensaurem Kali und stellt so das doppelt-schwefligsaure Kali dar. Das so erhaltene Salz bringt er in einen grossen Recipienten, welcher Schwefelblumen enthält, und setzt das Ganze in einem Sandbade der Digestion aus, ohne das Gemenge zum Kochen kommen zu lassen. Es entwickelt sich schweflige Säure und bildet sich schwefelsaures Salz; die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Färbung an. Nach Verlauf von drei oder vier Tagen, wenn sich die neue Verbindung vollkommen gebildet hat, verschwindet diese Färbung; es ist diess ein sicheres Zeichen der vollendeten Operation. Die heiss filtrirte Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten, wird milchig und man erhält alsdann Krystalle, welche mit ein wenig Schwefel bedeckt sind; man reinigt sie, indem man sie in sehr wenig lauem Wasser löst. Die filtrirte Flüssigkeit trübt sich nicht mehr und liefert sehr schöne prismatische Krystalle.

Langlois glaubte zuerst die unterschweflige Säure zu isoliren, indem er diese Krystalle durch Ueberchlorsäure zersetzte; das Verfahren, welches ihm dieselben lieferte und welches man so eben gelesen hat, ist dasselbe, welches zur Darstellung des unterschwefligsauren Kali's vorgeschrieben ist. Er bemerkte bald darauf, dass die Säure, welche sie enthalten, nicht die Zusammensetzung der unterschwefligen Säure zeigt, sondern dass sie aus 3 Aequivalenten Schwefel und 5 Aequivalenten Sauerstoff gebildet ist.

Man erhält daher, wenn man Schwefel in dem doppelt-schwefligsauren Salze auflöst, eine Flüssigkeit, welche beim

Kochen eine Quantität Schwefel absetzt und nur eine geringe Menge schwefelunterschwefelsaures Kali und ein unreines unterschwefligsaures Salz liefert.

Die Einwirkung geschieht jedoch nicht so, wie man zuerst glauben sollte, und obgleich bei den Umständen, unter welchen sich Langlois befand, schweflige Säure frei wurde, so hat man nicht

$$KO\,(SO_2)^2 + S = KOS_2\,O_2 + SO_2.$$

Dieses durch Langlois beobachtete Freiwerden von schwefliger Säure findet nicht immer statt. So tritt es bei 25—30° nicht ein, obgleich sich der Schwefel in dem doppelt-schwefligsauren Salze löst.

Wenn man sich nun des doppelt-schwefligsauren Kali's zur Darstellung des unterschwefligsauren Salzes nicht bedienen kann, so eignet sich umgekehrt das neutrale schwefligsaure Salz vollkommen dazu.

Mit wenig Worten werde ich jetzt das Verfahren angeben, welches ich zur Darstellung des unterschwefligsauren Kali's mittelst neutralen schwefligsauren Salzes anwandte. Es wird gewiss nützlich sein, dasselbe kennen zu lernen, da man vermittelst desselben das unterschwefligsaure Natron, dessen Consum ziemlich bedeutend ist, gleichfalls rein erhalten kann.

Man stellt doppelt-schwefligsaures Kali, wie ich weiter oben angegeben habe, dar. Sobald keine Kohlensäure mehr frei wird und die schweflige Säure ungelöst durch die Flüssigkeit geht, ist ihre Sättigung vollendet und das kohlensaure Kali in doppelt-schwefligsaures verwandelt. Man wandelt hierauf dieses Salz in neutrales schwefligsaures um, indem man so lange kohlensaures Kali zusetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt; alsdann lässt man das so dargestellte neutrale schwefligsaure Salz in einer Schale, oder einem Kolben, oder einem grossen Recipienten mit Schwefelblumen 15—20 Minuten kochen, indem man von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe umrührt, um die Lösung des Schwefels zu erleichtern.

Die durch das Filter vom überschüssigen Schwefel getrennte Flüssigkeit wird bei offenem Feuer bis zur Sirupsconsistenz eingedampft; bei diesem Concentrationsgrade, wenn sich während

der Operation durch Absorption von Sauerstoff schwefelsaures Salz gebildet hat, setzt sich ein Theil dieses Salzes ab und sammelt sich bis zum folgenden Tage. Man giesst die klare Flüssigkeit ab und concentrirt sie noch ein wenig. Diess bedingt jedoch nicht das Niederschlagen einer neuen Menge schwefelsauren Salzes, und bis zum folgenden Tage bilden sich an einem trockenen Orte Krystalle des unterschwefligsauren Salzes.

Die Gegenwart des schwefelsauren Salzes bedingt, glaube ich, anstatt schädlich zu sein, eine viel reinere Krystallisation des unterschwefligsauren Salzes. Es schien mir, als wenn eine concentrirte Lösung des reinen Salzes nicht so schöne Krystalle lieferte. Die so erhaltenen Krystalle sind vollkommen farblos, durchsichtig und hart. Sie sind in Wasser sehr löslich, in einer wenig feuchten Luft nicht zerfliesslich und enthalten 2 Aequivalente Krystallisationswasser.

Man kann das unterschwefligsaure Natron, indem man es in seinem Krystallisationswasser schmilzt, durch Einwirkung der Wärme reinigen. Es bilden sich beim Erkalten sehr schöne Krystalle von reinem unterschwefligsaurem Salze, die man von der Flüssigkeit, in welcher sie liegen und welche die Unreinigkeiten enthält, trennt.

Ich gebe jetzt das Verfahren an, mittelst dessen ich das schwefelunterschwefelsaure Kali darstelle.

Ich erhielt dieses Salz durch Einwirkung von schwefliger Säure auf unterschwefligsaures Kali. Diese sehr merkwürdige Einwirkung erklärt einigermaassen die Bildung von $S_3 O_5 KO$ durch das Verfahren von Langlois. Man kann in der That annehmen, dass der Schwefel, indem er sich in dem doppelt-schwefligsauren Kali löst, unterschwefligsaures Salz bildet und dass die überschüssige schweflige Säure, anstatt frei zu werden, so auf dieses Salz einwirkt, dass sich schwefelunterschwefelsaures Salz bildet. Eben die Vermuthung, dass es sich so verhielte, bestimmte mich zur Untersuchung der Einwirkung von schwefliger Säure auf unterschwefligsaures Kali. Das Langlois'sche Salz stellte ich folgendermaassen dar:

Ich bildete mir eine so concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Kali, dass sie sich mit käuflichem Alkohol von 84 Centesimalgraden nicht mehr mengen liess. Nimmt man Wasser,

welches mit einem Achtel seines Volumens mit diesem Alkohol versetzt ist, und setzt trocknes oder krystallisirtes unterschwefligsaures Kali hinzu, so wird ein Zeitpunct eintreten, wo der Alkohol frei wird und an die Oberfläche kommt. Alsdann setzte ich kein Salz mehr zu und liess schweflige Säure eintreten, die ich mit Schwefelsäure und pulverisirter Kohle dargestellt hatte; vorher jedoch erhob ich die Temperatur der Lösung des unterschwefligsauren Salzes auf ungefähr 25 oder 30°. Wenn die Gasentwickelung etwas rasch ist, so erhält sich diese Temperatur. Von Zeit zu Zeit setzte ich ein wenig unterschwefligsaures Salz zu, sorgte jedoch dafür, dass die Temperatur immer constant blieb. Sobald die Flüssigkeit eine dunkelgelbe Färbung annimmt und den Geruch der schwefligen Säure verbreitet, so unterbricht man die Gasentwickelung, und nach Verlauf einiger Stunden bis zum folgenden Tage entfärbt sich die Flüssigkeit, verliert den Geruch der schwefligen Säure vollkommen und es setzt sich eine grosse Menge Krystalle ab. Nun kann sich der Alkohol, welcher obenauf schwamm, mit der Flüssigkeit mengen. Diess zeigt an, dass man eine neue Menge unterschwefligsaures Salz hinzusetzen und schweflige Säure eintreten lassen muss, wenn man eine grössere Menge Krystalle erhalten will.

Hat man nun eine hinreichende Quantität dieser Krystalle dargestellt, so löst man sie bei 50 bis 60° in Wasser, filtrirt, um den Schwefel, welchen sie enthalten, abzuscheiden, setzt der filtrirten Flüssigkeit hierauf ein Achtel ihres Volumens käuflichen Alkohol von 84 Centesimalgraden zu, erwärmt noch ein wenig, und die Flüssigkeit liefert, sich selbst überlassen, beim Erkalten schöne prismatische, vollkommen reine Krystalle. Diese Krystalle sind vierseitige, schief abgestumpfte Prismen; ihr Geschmack ist leicht salzig und bitter; durch Einwirkung der Wärme liefern sie schweflige Säure, Schwefel und lassen einen Rückstand von 64,36 neutralem schwefelsaurem Kali; sie sind neutral und lösen sich leicht in Wasser. Die wässerige Lösung dieser Krystalle wird durch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt, mit Absatz von Schwefel und Entwickelung schwefliger Säure.

Chlorwasserstoffsäure zersetzt sie nicht; mit den Lösungen von Kalk, Baryt, Eisen, Zink, Magnesia, Nickel etc. geben sie keine Niederschläge. Sie entfärben das rothe schwefelsaure Manganoxyd und bewirken in einer Lösung von schwefelsaurem

Kupferoxyd keine Veränderung; sie fällen die Quecksilberoxydulsalze schwarz, die des Oxyds blau und geben mit dem salpetersauren Silberoxyde einen gelblich-weissen Niederschlag, derselbe schwärzt sich jedoch bald. Demzufolge sieht man, dass das fragliche Salz alle Eigenschaften des schwefelunterschwefelsauren Kali's besitzt.

Die Mutterlauge der Krystalle, deren Eigenschaften ich so eben angegeben habe, trübt sich und giebt, bis zu einer Temperatur erhitzt, welche eine Lösung von schwefelunterschwefelsaurem Kali nicht zersetzen würde, einen Niederschlag von Schwefel, und nach Zusatz von concentrirtem Alkohol setzt sie ein Salz ab, in welchem man Krystalle unterscheidet, deren Krystallform von der des schwefelunterschwefelsauren Salzes abweicht.

Gélis, dem ich diese Beobachtung mittheilte, sagte mir, dass die Krystalle doppelt-schwefelunterschwefelsaures Salz sein würden, weil sich dieses Salz auch durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf das unterschwefligsaure Salz bildete.

Als mir Gélis mittheilte, dass er diese Einwirkung auch untersuchte, hatte ich nur erst annähernd die Menge der durch ein gegebenes Gewicht unterschwefligsauren Salzes absorbirten schwefligen Säure bestimmt. Ich hatte, ohne meiner Resultate ganz gewiss zu sein, gefunden, dass die Absorption in dem Verhältniss

$$2\,(S_2\,O_2\,KO) + 3\,(SO_2)$$

stattfinde.

Man erinnert sich, dass bei Behandlung concentrirter Flüssigkeiten ein Niederschlag von Schwefel stattfand. Es war wichtig, zu wissen, ob dieser Niederschlag auch bei wenig concentrirten Lösungen immer stattfände. Ich bemerkte, dass diess unter diesen Umständen nicht stattfand, und dennoch ist Absorption von schwefliger Säure vorhanden. Gélis und Fordos konnten vor mir die Analyse der Einwirkung, welche alsdann stattfindet, anstellen. Diese Analyse führte sie auf folgende Gleichung:

$$2\,(S_2\,O_2\,KO) + 3\,(SO_2) = S_3\,O_5\,KO + S_4\,O_5\,KO.$$

Es gelang mir, aus der Mutterlauge, aus welcher sich das schwefelunterschwefelsaure Kali abgesetzt hatte, das doppelt-schwefelunterschwefelsaure Salz darzustellen; es ist diess ein

weisses, wenig stabiles Salz, welches sich aber, wenn es krystallisirt und getrocknet ist, bei der Berührung mit der Luft ziemlich gut erhält.

Wenn die Absorption der schwefligen Säure durch das unterschwefligsaure Kali das Fällen einer gewissen Menge schwefelunterschwefelsauren u. doppelt-schwefelunterschwefelsauren Kali's beendigt hat, findet man in der Flüssigkeit schwefelsaures Salz. In einer Abhandlung, welche Gélis und Fordos nächstens veröffentlichen wollen, werden sie die Ursache angeben, welcher man die Bildung dieses Salzes zuschreiben muss.

Ich habe bemerkt, dass es sich bei abgehaltener Luft bildet; so giebt, wenn man eine Lösung von vorher dargestellter schwefliger Säure in gekochtem destillirtem Wasser, und darauf eine genügende Menge krystallisirtes unterschwefligsaures Salz, welches kein schwefelsaures Salz enthält, in eine Quecksilberglocke bringt, die Flüssigkeit nach 24stündiger Ruhe, wenn die Absorption der schwefligen Säure vollkommen ist, mit Chlorbaryum einen Niederschlag, welcher sich in schwacher Chlorwasserstoffsäure nicht vollkommen löst.

XLIII.

Ueber einige mekonsaure und komensaure Salze.

Von

John Stenhouse.

(*Mem. and Proceed. of the Chem. Society, Part.* 8.)

Die zu den nachfolgenden Versuchen verwandte Mekonsäure wurde nach dem durch Gregory verbesserten Robiquet'schen Verfahren dargestellt. Die krystallisirte Säure hatte eine nur leicht gelbliche Färbung, und auf einem Platinbleche erhitzt, verschwand sie, ohne irgend einen Rückstand zu lassen. Bei 212° F. getrocknet, wurde sie der Analyse unterworfen. 0,4533 Grm. Säure gaben 0,696 Kohlensäure und 0,0847 Wasser.

		Berechnete Zahlen.			
Kohlenstoff	42,45	Kohlenstoff	14 =	42,460	Proc.
Wasserstoff*)	2,07	Wasserstoff	1 =	1,979	-
Sauerstoff	55,48	Sauerstoff	11 =	55,561	-
	100,00			100,000.	

Mekonsaures Bleioxyd.

Setzt man einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd Mekonsäure in geringem Uebermaasse zu, so erhält man einen starken flockigen Niederschlag, welcher fast weiss ist und nur einen Stich in's Gelbe hat. Der Niederschlag ist in heissem und kaltem Wasser unlöslich. Gewaschen und bei 212° F. getrocknet, wurde er analysirt.

	Grm.							Proc.
I.	0,4707	gaben	0,0348	Blei und	0,262	Oxyd	=	63,62
II.	0,420	-	0,0495	- -	0,213	-	=	63,41
III.	0,3952	-	0,0543	- -	0,1927	-	=	63,56
IV.	0,4508	-	0,0385	- -	0,2435	-	=	63,21
V.	0,4987	-	0,1043	- -	0,203	-	=	63,23.

I. 0,367 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,215 Kohlensäure und 0,0211 Wasser.

II. 0,554 Grm. gaben 0,331 Kohlensäure und 0,0346 Wasser.

	I.	II.	At.	Berechnete Zahlen.		In 100 Th.
C =	16,19	16,52	14	Kohlenstoff =	1070,09	16,23
H =	0,63	0,69	3	Wasserstoff =	37,44	0,57
O =	19,78	19,39	13	Sauerstoff =	1300,00	19,72
PbO =	63,40	63,40	3	Bleioxyd =	4183,5	63,48
	100,00	100,00			6591,03	100,00.

Das zu diesen Bestimmungen verwandte Salz hatten mir drei verschiedene Bereitungen geliefert; das zu der ersten und zweiten Bestimmung benutzte war mit heissem Wasser, das zu der anderen mit kaltem Wasser gewaschen worden. Das Salz ist augenscheinlich ein dreifach-basisches mit 2 Atomen Wasser und seine Formel daher $\overline{Me} + 3\ PbO + 2\ Aq$. Es war mir total unmöglich, Robiquet's Salz: $\overline{Me} + 2\ PbO + Aq$ darzustellen.

*) H = 12,5.

Setzt man einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, welche durch Ammoniak gleichfalls alkalisch gemacht wurde, mekonsaures Ammoniak zu, so bilden sich noch mehr basische Salze. Sie fallen als dunkelgelbe unlösliche Niederschläge zu Boden. Bei drei Versuchen gelang es mir nicht, mir dieselben von bestimmter Zusammensetzung zu verschaffen. Das Mittel aus verschiedenen Bestimmungen von einer Menge gab 68,38 Proc. Bleioxyd, von einer andern 74,76 und einer dritten 71,07 Proc. Die erste Quantität hatte ich mit heissem und die andern beiden Partien mit kaltem Wasser gewaschen.

Mekonsäure und die Eisenoxydsalze.

Setzt man der Lösung irgend eines Eisenoxydsalzes Mekonsäure zu, so nimmt die Flüssigkeit, wie bekannt, eine blutrothe Farbe an, jedoch, selbst wenn man sie längere Zeit noch so concentrirt erhält, ohne den geringsten Niederschlag zu geben. Mit einer alkoholischen Lösung ist der Erfolg genau derselbe.

Wenn jedoch eine mässig concentrirte wässrige Lösung von Mekonsäure zuerst mit Ammoniak neutralisirt und dann mit einem geringen Uebermaass gänzlich neutralen schwefelsauren Eisenoxyds behandelt wird, so erscheint, nachdem sie einige Stunden gestanden hat, ein schön hellcarmoisinrother Niederschlag in beträchtlicher Menge. Dieses Pulver, welches durchaus nicht krystallinisch ist, muss man auf einem Filter sammeln und so lange mit kaltem Wasser auswaschen, bis die Flüssigkeit, welche durchgeht, nur noch schwach gefärbt erscheint und keine Schwefelsäure mehr enthält. Der rothe Niederschlag ist in kaltem Wasser oder Alkohol nicht sehr löslich, löst sich aber sowohl in einer sauren Flüssigkeit als auch in heissem Wasser sehr leicht. Behandelt man die Lösung desselben mit Kali oder Natron, so verliert sie augenblicklich die Farbe, und der Geruch von Ammoniak wird sehr bemerklich. Das Eisen wird in rothen Flocken, augenscheinlich als Eisenoxyd, gefällt, denn löst man dieselben in Salzsäure wieder auf und reagirt mit Kaliumeisencyanid, so bemerkt man nicht die geringste blaue Färbung.

Neutralisirt man eine Lösung des Pulvers, welche durch Kali entfärbt wurde, vorsichtig mit Salzsäure, so erscheint die rothe Farbe wieder, wird jedoch durch Zusatz von mehr Säure

zerstört. Das Eisen wird durch selbst im Uebermaass zugesetztes Ammoniak nicht gefällt, und die Farbe wird blos von Blutroth in Dunkel-röthlichgelb verändert. Kalkhydrat zerstört die Farbe ebenfalls, fällt Eisen als Oxyd und entwickelt Ammoniak. Wenn das rothe Pulver bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird, so behält es seine glänzende Farbe; erhitzt man es jedoch bis auf 212° F., so wird es röthlich-braun und verliert dabei seinen Glanz. Trocknet man es zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, so kann man es ohne irgend eine Reduction des Oxyds bis auf 212° F. erhitzen. Wird die Lösung desselben einige Zeit bei einer Temperatur von 120° F. erhalten, so wird es theilweise reducirt, und durch etwa einstündiges Kochen verschwindet die rothe Farbe, und das darin enthaltene Eisenoxyd wird gänzlich zu Oxydul reducirt. Bei 212° F. getrocknet und der Analyse unterworfen, waren die Bestimmungen des Eisendoppelsalzes folgende:

I.	0,497	gaben	0,1125	Oxyd	= 22,63	Proc.
II.	0,403	-	0,0905	-	= 22,45	-
III.	0,470	-	0,1105	-	= 23,51	-
IV.	0,472	-	0,110	-	= 23,30	-
V.	0,5034	-	0,117	-	= 23,24	-
VI.	0,2399	-	0,0557	-	= 23,22	-
VII.	0,547	-	0,126	-	= 23,03	-
				Mittel	23,05	Proc.
VIII.	0,5741	-	0,1387	-	= 24,15	-
IX.	0,3935	-	0,096	-	= 24,39	-

Die letzten beiden Bestimmungen des Eisens sind ausgelassen, da sie zu Berechnung der mittleren Menge = 23,05 Proc. wahrscheinlich zu hoch sind.

I.	0,3702	gaben	0,4122	Kohlensäure	und	0,0705	Wasser.
II.	0,2390	-	0,27	-	-	0,051	-
III.	0,4130	-	0,468	-	-	0,0905	-
IV.	0,4983	-	0,5665	-	-	0,113	-
V.	0,3662	-	0,4165	-	-	0,0760	-

I. 0,7052 Grm., in Alkohol gelöst, mit salzsaurem Gase gesäuert und mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid ge-

fällt, gaben 0,171 Platin = 4,22 Proc. Ammoniak oder 3,49 Stickstoff.

II. 0,4223 Grm. Salz gaben 0,1015 Platin = 4,18 Ammoniak oder 3,45 Stickstoff. Mittel 3,47 Proc. Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.	V.	
Kohlenstoff	30,78	31,23	31,33	31,43	31,44	Proc.
Wasserstoff	2,11	2,37	2,43	2,51	2,30	-
Sauerstoff	40,57	39,81	39,70	39,52	39,72	-
Stickstoff	3,49	3,49	3,49	3,49	3,49	-
$Fe_2 O_3$	23,05	23,05	23,05	23,05	23,05	-
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Das zu diesen Bestimmungen verwandte Salz rührte von fünf Bereitungen her. Die Zusammensetzung ist offenbar ein aus mekonsaurem Eisen und mekonsaurem Ammoniak bestehendes Doppelsalz. Die Abweichungen in den Bestimmungen muss man jedenfalls dem Umstande zuschreiben, dass eins der die Zusammensetzung bildenden Salze in dem Waschwasser löslicher ist als das andere.

Eisensalz aus der ätherischen Mekonsäurelösung.

Ich bereitete mir eine kalte ätherische Lösung von Mekonsäure, indem ich die Säure in Gestalt eines feinen Pulvers in einer geschlossenen Flasche mit wasserfreiem Aether schüttelte. Man muss eine beträchtliche Menge Aether anwenden, da die Mekonsäure in dieser Flüssigkeit nur sehr schwach löslich ist. Die gesättigte Lösung wurde dann in eine zweite Flasche filtrirt, welche eine ätherische Lösung von Eisenchlorid enthielt. Diese stellte ich mir durch Auflösung von Eisenchlorid, welches vorher langsam bis zur Trockne abgedampft worden war, in wasserfreiem Aether her. Durch das Mengen der beiden Flüssigkeiten erhielten dieselben eine dunkelrothe Farbe, und es fiel nach wenigen Minuten eine Quantität röthlich-brauner Flocken nieder. Diese wurden auf einem Filter gesammelt und so lange mit Aether ausgewaschen, bis alles anhängende Eisenchlorid entfernt war. Getrocknet bildeten sie ein röthlich-braunes Pulver. Diess kann jedoch nur durch Anwendung von wasserfreiem Aether erhalten werden; denn wenn derselbe nur das geringste Wasser enthält, so fällt kein Niederschlag, und das Salz sammelt sich an den

Seiten des Gefässes zu blutrothen Tropfen. Die Gegenwart von Alkohol ist ebenfalls nachtheilig. Nachdem das Salz getrocknet worden ist, wird es viel weniger löslich als zuvor. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und Alkohol, leichter aber in heissem Wasser, und der Zusatz von ein wenig Säure vermehrt seine Löslichkeit bedeutend. Die Farbe seiner Lösung ist bräunlich-roth. Durch Behandlung mit einem geringen Uebermaasse von Kali oder Natron wird sie augenblicklich entfärbt und das Eisen fällt als Oxyd nieder. Das Eisen dieser Zusammensetzung wird durch ein Uebermaass von Ammoniak nicht gefällt und seine Farbe nur in eine dunkel-gelblichrothe verwandelt. Getrocknet bei 212° F.

I.	0,3826	Salz gaben	0,117	Oxyd	= 30,58 Proc.
II.	0,2705	- -	0,082	-	= 30,31 -
III.	0,2307	- -	0,0721	-	= 31,25 -
IV.	0,2593	- -	0,0803	-	= 30,96 -
V.	0,3131	- -	0,972	-	= 31,03 -
				Mittel	30,82 Proc.

I.	0,2747	Salz gaben	0,261	Kohlensäure und	0,0475 Wasser.
II.	0,441	- -	0,41	- -	0,0755 -
III.	0,345	- -	0,325	- -	0,054 -

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	26,27	25,70	26,03
Wasserstoff	1,92	1,90	1,74
Sauerstoff	40,99	41,58	41,41
Fe_2O_3	30,82	30,82	30,82
	100,00	100,00	100,00.

Das angewandte Salz hatte ich durch drei oder vier Bereitungen erhalten; obgleich jedoch die Resultate ziemlich genau übereinstimmen, so gelang es mir doch nicht, eine wahrscheinliche Formel darauf zu begründen.

Behandelt man Mekonsäure in der Kälte mit frisch bereitetem Eisenoxyd, so findet keine Einwirkung statt, und wendet man eine geringe Hitze an, so erfolgt nur eine theilweise Verbindung. Wird die Hitze erhöht, jedoch viel unter 212° F., so

löst die Säure einen grossen Theil des Oxyds auf; bei Prüfung der Zusammensetzung ergiebt sich aber, dass sehr viel von dem Eisen zu Oxydul reducirt wurde. Filtrirt man die Flüssigkeit, so setzt sie beim Erkalten eine Quantität röthlichen Pulvers ab, welches aus Mekonsäure, verbunden mit einem Gemenge von Eisenoxyd und Oxydul besteht; bisweilen beläuft sich das Oxyd auf 34 Proc.

Komensäure.

Diese Säure ist durch Kochen von mekonsaurem Kalke in einem Uebermaasse von starker Salzsäure leicht darzustellen. Diese nimmt fast die ganze Base weg und verwandelt die Mekonsäure in Komensäure. Nach dem Erkalten der Lösung setzt sich die unreine Säure in harten rothgefärbten Krystallen ab. Die beste Reinigungsmethode der Komensäure ist die, sie heiss in einem geringen Uebermaasse von concentrirter Kali- oder Natronsolution wieder aufzulösen und die Flüssigkeit heiss zu filtriren. Hierdurch entfernt man allen Kalk, welchen die Komensäure noch enthalten haben könnte. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das komensaure Kali in weissen warzenförmigen Massen. Diese müssen mit ein wenig kaltem Wasser so lange ausgewaschen werden, bis die hochgefärbte Mutterlauge gänzlich entfärbt ist. Das Salz wird dann durch Kochen mit einem Uebermaasse reiner Salzsäure leicht zersetzt, von welcher die Komensäure durch zwei oder drei Krystallisationen leicht befreit werden kann. Selbst die reine Komensäure hat gewöhnlich eine leicht röthlich-gelbe Färbung. Dieselbe kann jedoch fast gänzlich durch Digestion der Säure mit gereinigter Thierkohle entfernt werden. Auf Platinblech erhitzt, hinterlässt sie nicht den geringsten Rückstand.

Komensaures Ammoniak.

Wenn ich einer heissen Lösung von Komensäure ein geringes Uebermaass Ammoniak zusetzte, so wurde dieselbe augenblicklich blassgelb gefärbt. Die Flüssigkeit wurde im luftleeren Raume über Schwefelsäure concentrirt. Das Salz krystallisirte theils in verworrenen Massen, theils in kurzen vierseitigen Prismen. Es hatte nur eine geringe gelbe Färbung, und sein Pulver war ganz weiss. Bei 212° F. getrocknet, verloren

I. 0,9925 Grm. 0,0945 = 9,04 Proc.
II. 1,275 - 0,123 = 9,035 -

I. 0,3832 Grm. Salz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5815 Kohlensäure und 0,139 Wasser.

II. 0,3119 Grm. Salz gaben 0,4723 Kohlensäure und 0,1168 Wasser.

0,4015 Grm. Salz gaben, in mit salzsaurem Gase gesäuertem Alkohol gelöst, 0,22 Grm. Platin = 9,75 Proc. Ammoniak oder 8,04 Proc. Stickstoff.

	I.	II.	At.	Berechnete Zahlen.		Proc.
Kohlenstoff	41,96	41,86	12	Kohlenstoff	= 917,22	42,04
Wasserstoff	4,03	4,25	7	Wasserstoff	= 87,357	4,01
Sauerstoff	45,97	45,85	10	Sauerstoff	= 1000,00	45,83
Stickstoff	8,04	8,04	1	Stickstoff	= 177,04	8,12
	100,00	100,00			2181,617	100,00.

Das Salz ist daher komensaures Ammoniak mit 1 Atom Krystallisationswasser. Seine Formel ist $\overline{K}O + NH_3 + HO +$ 1 At. Aq.

Komensaures Bleioxyd.

Durch Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd zu einer Lösung von Komensäure wird ein weisslicher körniger Niederschlag hervorgebracht, welcher sich in dem Uebermasse der in der Flüssigkeit vorhandenen Säure sogleich wieder löst. Dieser Niederschlag erscheint durch Zusatz von mehr essigsaurem Bleioxyd wieder und ist dann bleibend. Ich sammelte den Niederschlag, welcher eine lichtgelbe Farbe annahm, auf einem Filter und wusch ihn aus. Bei 212° F. getrocknet, wurde er der Analyse unterworfen:

I. 0,5316 Grm. Salz gaben 0,1389 metallisches Blei und 0,1295 Oxyd = 58,50 Proc. Oxyd.

II. 0,411 Grm. gaben 0,103 Blei und 0,1295 Oxyd = 58,50 Proc. Oxyd.

I. 0,3683 Salz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,255 Kohlensäure und 0,0385 Wasser.

		At.	Berechnete Zahlen.		Proc.
Kohlenstoff	19,14	12	Kohlenstoff =	917,220	19,28
Wasserstoff	1,16	4	Wasserstoff =	49,918	1,05
Sauerstoff	21,20	10	Sauerstoff =	1000,000	21,03
PbO	58,50	2	Bleioxyd =	2789,000	58,64
	100,00			4756,138	100,00.

Es ist dieses Salz daher ein doppelt-basisches mit 2 Atomen Wasser, und seine Formel:

$$C_{12}H_2O_8 + 2\,PbO + 2\,Aq = \bar{K}O + 2\,PbO + 2\,Aq.$$

Dasselbe Salz bildet sich, wenn man komensaures Ammoniak in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd tropft. Die Komensäure scheint daher nur *ein* Bleisalz zu bilden. Diess Resultat ist um so unerwarteter, da die mit Ammoniak neutralisirte Komensäure ein zweites Silbersalz bildet. Das durch essigsaures Bleioxyd und komensaures Ammoniak gebildete Salz lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,5615 Grm. Salz gaben 0,2025 metallisches Blei und 0,111 Oxyd = 58,61 Proc. Oxyd.

II. 0,8745 Grm. Salz gaben 0,2075 Blei und 0,29 Oxyd = 58,72 Proc. Oxyd.

Komensaures Kupferoxyd.

Bringt man eine heisse Lösung von Komensäure mit schwefelsaurem Kupferoxyd zusammen, so verändert dasselbe seine blaue Farbe in eine dunkelgrüne und es setzt sich nach wenig Minuten ein krystallinischer Niederschlag, von der Farbe des Schweinfurter Grün, langsam ab. Die Krystalle sind, obgleich klein, doch sehr deutlich; sie bilden verlängerte Pyramiden von glänzend grüner Farbe; die Farbe des Pulvers ist jedoch viel lichter. Bei 212° F. getrocknet, gaben:

I.	0,35 Grm. Salz	0,117	Oxyd =	33,42 Proc.
II.	0,2865 - -	0,0955	- =	33,33 -
			Mittel	33,37 Proc.

I. 0,4204 Grm. mit Kupferoxyd verbranntes Salz gaben 0,4664 Kohlensäure und 0,0685 Wasser.

II. 0,4636 Grm. Salz gaben 0,5225 Kohlensäure und 0,0775 Wasser.

	I.	II.	At.	Berechnete Zahlen.		
C	30,67	31,22	12 Kohlenstoff =	917,22	31,00	Proc.
H	1,81	1,85	8 Wasserstoff =	49,918	1,68	-
O	34,15	33,56	10 Sauerstoff =	1000,000	33,81	-
CuO	33,37	33,37	2 Kupferoxyd =	991,400	33,51	-
	100,00	100,00		2958,538	100,00	-

Augenscheinlich ist diess ein zweibasisches Salz mit 2 Atomen Wasser, und seine Formel $\overline{K}O + 2\ CuO + 2\ Aq$.

Bedient man sich anstatt der Komensäure des komensauren Ammoniaks, so wird dasselbe Salz gleichfalls gebildet, aber es fällt dann als ein reichlicher flockiger Niederschlag von grünlich-gelber Farbe zu Boden. 0,5507 Grm. Salz gaben 0,184 Oxyd = 33,41 Proc. Komensäure verändert die Farbe des essigsauren Kupferoxyds gleichfalls in eine grüne, bewirkt aber einen sehr geringen Niederschlag. Durch Zusatz von Ammoniak wurde die Quantität des Niederschlages nicht vermehrt, aber die Lösung erhielt eine schöne blaue Farbe.

Komensaures Silberoxyd.

Die Komensäure bildet zwei Silbersalze, welche beide durch Professor Liebig untersucht wurden.

Das einbasische Salz, welches als ein weisser flockiger Niederschlag erscheint, wird durch Zusatz von Komensäure zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd dargestellt.

I. 0,2395 Grm. Salz gaben 0,590 Silber = 43,64 Proc.
II. 0,4715 - - - 0,103 - = 43,98 -

Die berechnete Zahl ist 43,93, und die Formel des Salzes $\overline{K}O + AgO + Aq$.

Das gelbe Salz wird durch Zusatz von komensaurem Ammoniak zu salpetersaurem Silberoxyd dargestellt.

I. 0,313 Grm. gaben 0,1825 Silber = 62,62 Proc. Oxyd.
II. 0,558 - - 0,325 - = 62,46 - -

Die berechnete Zahl ist 62,48, womit die Resultate des Professor Liebig ziemlich genau übereinstimmen.

XLIV.
Ueber einige Versuche, die in der Absicht unternommen wurden, das Explodiren des Schiesspulvers während des Aufbewahrens zu verhindern.

Von

Fadéieff,

Prof. d. Chemie an d. Artillerieschule zu St. Petersburg.

(*Extrait des Compt. rend. T. XVIII, séance du* 17 *Juin* 1844.)

Die Gefahr, welche mit dem Aufbewahren grosser Quantitäten Schiesspulver verbunden ist, ist allgemein bekannt. Vergebens verwandte die Administration bis jetzt alle nur mögliche Sorgfalt darauf, alles das zu beseitigen, was die Entzündung bewirken könnte; man weiss, dass die angewandten Vorsichtsmaassregeln nicht immer ausreichend waren. Nur erst in unseren Tagen kam man darauf, wo möglich die Wirkung der Entzündung selbst zu vermindern*).

Zu diesem Zwecke unternahm ich im Laufe des Jahres 1841 eine Reihe auf die Beobachtung von Piobert gegründeter Versuche, um zu erfahren: ob sich die Geschwindigkeit der Fortpflanzung des Feuers zwischen den Pulverkörnern in dem Verhältniss schnell vermindert, je nachdem sich mehr Staub in den sie trennenden Zwischenräumen befindet.

Man konnte demnach hoffen, das vorgesteckte Ziel durch Mengung des Pulvers mit einer staubartigen Substanz zu erreichen. Eine wesentliche Bedingung dabei war jedoch die, dass sich das Gemenge durch einfaches Sieben trennen liess. Alsdann

---

*) In der der Academie in der Sitzung vom 24. Febr. 1840 (*Compt. rend. T. X. p.* 320) vorgelegten Abhandlung gab Piobert das Mengen der Körner mit Staub, oder mit einem ihrer sehr fein zerriebenen Bestandtheile, als Mittel an, die Entzündung der Pulvermassen bedeutend zu hemmen; die in eine successive Verbrennung verwandelte Explosion zeigt dann die Gefahren nicht mehr, welche die Aufbewahrung dieser energischen Substanz gegenwärtig mit sich bringt. Die Schnelligkeit der Verbrennung dieses Gemenges ist nur 0,018 M. bis 0,30 M. in der Secunde, je nachdem die Substanz mehr oder weniger aufgehäuft war; ist das Pulver mit Salpeter gemengt, so geschieht es sogar öfters, dass sich die Verbrennung nicht über die ganze Masse fortpflanzt. Das Pulver nimmt alle seine Kraft wieder an, welche es anfänglich besass, wenn man es durch einfaches Sieben von diesen Gemengen trennt.

war es wichtig, dass die geringe Menge, welche nach dem Sieben noch von dem Zusatz zurückblieb, keinen fühlbaren Einfluss auf die Qualität des Pulvers hatte.

Geringer Preis der Zusatzsubstanz war noch eine zu realisirende Bedingung.

Eine Reihe Versuche, welche ich über verschiedene erdige Körper anstellte, zeigte mir, dass das Mengen derselben mit dem Pulver grosse Schwierigkeit haben würde; einige derselben bildeten in der Länge der Zeit mit dem Pulver compacte Massen; andere begünstigten das Anziehen von Feuchtigkeit zu sehr; andere endlich konnten während des Siebens sehr verderbliche Folgen verursachen.

Ich fand endlich, dass ein Gemenge von Holzkohle und Graphit, gut pulverisirt, welches ich kurzweg Kohlengraphit (*carbographite*) nennen werde, dem Zwecke vollkommen entsprach.

Obgleich zwar das Gemenge von Pulver und Kohlengraphit aufgehäuft, aber nicht zusammengepresst, ohne Explosion brennt, so ist die Verbrennung dessenungeachtet immer noch sehr lebhaft; ich versuchte diess Gemenge jedoch zu comprimiren, indem ich es zur Verfertigung einer Rackete nach dem gewöhnlichen Verfahren der Feuerwerker verwandte. Das Resultat dieses Versuches war sehr befriedigend.

Man könnte entgegnen, dass das Pulver allein, ohne irgend eine Mengung und blos durch die Wirkung einer starken Zusammenpressung, wie in der Rackete, auch langsam brennt; man darf jedoch nicht vergessen, dass das Pulver eine ziemlich starke Zusammenpressung verlangt, wodurch es die körnige Gestalt verliert und in Staub verwandelt wird. Dadurch wird dieses Mittel, die Explosion zu vermeiden, sobald es sich darum handelt, Schiesspulver, welches, wie bekannt, nothwendig seine körnige Gestalt beibehalten muss, aufzubewahren, unanwendbar.

Wenn man auf der andern Seite, um das Zerbrechen und Verunstalten der Pulverkörner zu verhüten, das Pulver nur schwach zusammenpressen wollte, so würde ein Fässchen mit Pulver eine furchtbare Rackete vorstellen, durch deren Einstampfen die verderblichsten Folgen herbeigeführt werden könnten.

Versuche haben mir bewiesen, dass eine gewisse Menge mit Kohlengraphit gemengtes und stark gepresstes Pulver ihr Volumen nach dem Sieben nicht bemerkbar vermindert hatte; die

Körner blieben rein und unversehrt; das Pulver verliert blos ein wenig von seinem Gewichte, jedoch nur in höchst geringem Verhältnisse.

Der Grund, warum ich mich nicht mit der Kohle allein als Zusatzsubstanz für das Pulver begnügte und warum ich das Gemenge des Kohlengraphits vorzog, ist der, dass mir die Erfahrung lehrte, dass das mit Staub oder Holzkohle gemengte Pulver durch das Zusammenpressen eine Masse liefert, welche nicht fest genug ist, so dass sich die Pulverkörner beim geringsten Stosse von dem Gemenge trennen, was selbst in dem Augenblicke stattfindet, wo man es zusammenpresst.

Das Zusetzen einer gewissen Menge Graphit verleiht der ganzen Masse plastische Eigenschaften, welche das Gemenge compacter machen, so dass sich die Pulverkörner nur sehr schwer durch den Stoss absondern.

Ich hoffe künftigen Sommer das Resultat einiger Versuche mit Pulver mittheilen zu können, welches auf diese Weise zwei Winter hindurch im Magazin aufbewahrt wurde.

Durch Unterstützung unserer höheren Artillerie-Officiere war ich im Stande, Versuche mit sehr beträchtlichen Quantitäten Pulver zu machen; ich theile hier die Resultate mit, welche mir die interessantesten schienen.

Indem ich nach und nach die Quantität des Gemenges von Pulver und Kohlengraphit vermehrte, gelangte ich endlich so weit, eine Menge zu verbrennen, die in einem Fässchen aufgehäuft und zusammengepresst war, von der Grösse derer, welche in unseren Magazinen zur Aufbewahrung des Pulvers dienen und 49 bis 50 Kilogr. Pulver in Körnern enthalten können.

Bevor ich zur Beschreibung der Resultate meiner Versuche übergehe, werde ich mit wenig Worten mein Verfahren und die Geräthschaften beschreiben, deren ich mich bediente, um die Fässchen zu füllen und darin das Pulver und den Kohlengraphit zu pressen:

1. Ein Fässchen von obenerwähnter Grösse.
2. Ein Stempel von Holz, dessen Beschreibung weiter unten folgt.
3. Ein $4\frac{1}{2}$ Kilogr. schwerer Schlägel.

Der Stempel bestand aus einer ungefähr 6 Centimeter starken Holzscheibe, in deren Mittelpuncte vertical ein Stiel von hartem Holze, unten stärker als oben, befestigt war.

Damit der Stiel nicht durch die Schläge, welche man auf seinen oberen Theil machen musste, beschädigt würde, befestigte ich ihn in der Scheibe mittelst vier kleiner Streben von Holz und stellte dieselben auf die Scheibe in Form eines Kreuzes; über die ganze Oberfläche der Scheibe, so wie über die Streben, kleisterte ich starkes Papier, damit das brennbare Gemenge weder eindringen, noch sich in den Spalten, welche durch das Zusammenfügen der verschiedenen Theile des Setzkolbens gebildet wurden, festsetzen könnte.

Wenn man nur einen Stempel von einem einzigen Durchmesser anwendet, so wird, weil die Fässchen in der Mitte ihrer Höhe convex sind, durch die Verschiedenheit des Durchmessers des Stempels und des Fässchens ein Zwischenraum gebildet werden; schlägt man nun aber auf den Setzkolben, um das Gemenge zusammenzupressen, so würde dasselbe durch diesen Zwischenraum entweichen können. Um dieses Hinderniss zu beseitigen, ist es gut, dem Fässchen inwendig die regelmässige cylindrische Form zu geben und nur die Aussenwandungen der Fässchen in der Mitte ihrer Höhe convex zu lassen, um die Reifen fester anlegen zu können.

Der Versuch zeigte mir, dass das passendste Verhältniss zwischen dem Graphit und der Kohle gleiches Volumen ist.

Ein Fässchen, welches gegen 49 Kilogr. unvermengtes Pulver enthalten kann, hielt gemengt nach dem Pressen nur 33 Kilogr. Pulver.

Es genügte, die drei erwähnten Substanzen mehrmals in den Händen zu reiben, um aus ihnen ein ziemlich homogenes Gemenge zu bilden.

Nachdem ich das Gemenge so dargestellt hatte, füllte ich die Fässchen; der Versuch zeigte mir, dass, wenn ich das Füllen mit dem mit Pulver gemengten Kohlengraphit so begann, dass das Gemenge die innere Oberfläche des Fässchens unmittelbar berührte, immer gegen Ende der Verbrennung eine kleine Verpuffung stattfand. Um diess zu vermeiden, begann ich die Füllung

mit einer 5 bis 6 Centim. starken und durch einige auf den ganz senkrecht stehenden Stempel mit dem Schlägel geführte Schläge zusammengepressten Unterlage von Kohlengraphit; nach dieser Vorsichtsmaassregel füllte ich das Gemenge mit dem Pulver ein und presste es auf gleiche Weise.

Die Schichten dürfen nicht zu stark sein, wenn man eine genügende und gleichmässige Zusammenpressung hervorbringen will.

Nachdem ich das Fässchen fast gefüllt hatte, setzte ich als letzte Schicht nur Kohlengraphit ohne Pulver auf. So wurden alle Fässchen gefüllt, mit welchen ich meine Versuche anstellte, und ich setzte sie allen Umständen aus, welche während der Aufbewahrung des Pulvers im Magazine irgend vorkommen können.

Die Menge des bei meinen Versuchen verwandten Pulvers allein, ohne die Menge Kohlengraphit zu rechnen, betrug niemals weniger als 32 Kilogr.

Ich machte an zwanzig Versuche, werde jedoch hier blos diejenigen vorlegen, deren Resultate einige Wichtigkeit haben.

Erster Versuch. Ich stellte ein auf oben beschriebene Weise gefülltes Fässchen auf die Erde und nahm den Deckel davon weg; die Oberfläche des Gemenges, welches ich anzünden wollte, zeigte die Ausdehnung eines Kreises von 50 Centimeter Durchmesser.

Ich vermochte das Gemenge nur durch einfache Berührung mit einer Lunte zu entzünden.

Um diess Gemenge anzuzünden, musste ich es ziemlich lange mit dem Ende der Lunte umrühren, bis einige Pulverkörnchen sich von dem Kohlengraphit ablösten und zusammenballten; dann erst fing die Masse Feuer und fuhr zu brennen fort. Um hierauf die Entzündung des Gemenges zu beschleunigen, musste ich die zu entzündende Oberfläche mit Zündpulver überstreuen, welche alsdann bei Annäherung der brennenden Spitze einer gewöhnlichen Lunte plötzlich Feuer fing.

Die Verbrennung nahm ihren Fortgang gleichförmig, so dass nach Verlauf von 67 bis 75 Secunden eine Pulvermasse von 32 Kilogr. (den Kohlengraphit nicht inbegriffen) gänzlich verzehrt war.

Die Feuergarbe, welche der Mündung des Fässchens entstieg, war 1,50 bis 2 Meter lang. Man konnte ohne irgend eine Gefahr neben dem Fässchen bleiben, und nach vollendeter Verbrennung wurde das Fässchen als noch tauglich befunden.

Zweiter Versuch. Um zu wissen, ob in dem Falle, dass man das Feuer durch eine viereckige, in den Deckel des Fässchens besonders geschnittene Oeffnung brächte, das Fässchen durch die Kraft der entwickelten Gase während der Verbrennung des Gemenges nicht zersprengt werden würde, liess ich eins mit derselben Menge Pulver (32 Kilogr.) mit dem entsprechenden Verhältniss an Kohlengraphit füllen.

Die Verbrennung geschah etwas langsamer, war aber von einem etwas stärkeren Geräusche als bei dem ersten Versuche begleitet. Gegen Ende der Verbrennung sprang der vom Feuer angegriffene Deckel; das Fässchen wurde dadurch jedoch nicht beschädigt und konnte weiter benutzt werden.

Dritter Versuch. Den dritten Versuch machte ich, um zu sehen, ob man die Verbrennung mit einer kleinen Feuerspritze aufhalten könne.

Ich liess in ein Fässchen eine Quantität des Gemenges füllen, welches ausser dem Kohlengraphit 1,50 Kilogr. reines Pulver enthielt. Nachdem ich das Fässchen auf die Erde gelegt hatte, brachte ich mit einer Lunte Feuer hinein. Die Flamme wurde einige Minuten nachher mit einer kleinen Feuerspritze gelöscht; die Hälfte des Pulvers blieb unversehrt und wurde nur wenig feucht.

Als ich diesen Versuch mit einer grösseren Menge Pulver wiederholte, erhielt ich nicht dieselben Resultate, weil die Flamme, welche 50 Centimeter im Durchmesser hatte, viel stärker als der Wasserstrahl der kleinen Pumpe war; mit zwei oder drei grossen, in das Innere desselben Fässchens gerichteten Pumpen wäre der Erfolg des Versuches jedoch unfehlbar gewesen.

Vierter Versuch. Um die Schnelligkeit der Verbrennung zweier verschiedener Mengungen zu vergleichen, stellte ich zwei mit derselben Menge Pulver gefüllte Fässchen neben einander, jedoch mit dem Unterschiede, dass das eine mit Kohlengraphit gemengtes Pulver enthielt, während sich in dem andern nur Pulver und Holzkohle ohne Graphit befand.

Die Verbrennung des mit Holzkohle gemachten Gemenges war viel lebhafter und viel schneller.

Fünfter Versuch. Um diesen Versuch mit nicht gepressten Gemengen zu wiederholen, bildete ich aus zwei Gemengen, von denen das eine $\frac{3}{4}$ Kilogr. Pulver mit dem entsprechenden Verhältnisse Kohlengraphit, und das andere $\frac{3}{4}$ Kilogr. Pulver mit dem Doppelten seines Volumens Kohle enthielt, zwei kleine Haufen.

Das erste Gemenge brannte 7 Secunden und das zweite 4 Secunden*).

Diese beiden Versuche zeigen klar, dass das mit Kohlengraphit gemengte Pulver, selbst ohne gepresst zu sein, langsam brennt; das Comprimiren ist jedoch bei Aufbewahrung von Pulver in grosser Quantität unerlässlich; denn einestheils häufen sich die Pulverkörner eines nicht gepressten Gemenges sehr leicht auf einem Puncte an, was dem Grundprincipe, auf welchem das vorgeschlagene Mittel beruht, geradezu widersprechen würde, und auf der andern Seite würde eine bestimmte Quantität dieses letzteren Gemenges, da es ein grösseres Volumen einnimmt, einen viel grösseren Aufbewahrungsort verlangen.

Sechster Versuch. Um zu sehen, welche Wirkung ein in einem Magazin brennendes Pulverfässchen hervorbringen könnte, machte ich eine ziemlich bedeutende Anzahl Versuche, wobei ich immer Sorge trug, die Fässchen verschiedenartig zu stellen.

Folgende beide Resultate erschienen mir als die wichtigsten.

Ich füllte zwei Fässchen, jedes mit 32 Kilogr. Pulver, gemengt mit der entsprechenden Quantität Kohlengraphit und gut comprimirt, legte sie so auf die Erde, dass ihre Axen in gleicher Linie waren und der Boden des ersten Fässchens sich einen Meter weit von dem des zweiten entfernt befand.

Das Gemenge entzündete ich mittelst eines langen Wergfadens, durch eine kleine in den Boden des ersten Fässchens geschnittene viereckige Oeffnung.

---

*) Dieser Bericht über die Verbrennungsschnelligkeiten der beiden Gemenge zeigt die Uebereinstimmung, welche zwischen den Resultaten besteht, die in Petersburg (erster Versuch) mit Zusatz von mineralischer Kohle zu der Pflanzenkohle erhalten wurden, und denen, welche Piobert in Metz erlangt hatte, indem er zur Ausfüllung der Zwischenräume zwischen den Pulverkörnern nur Holzkohle verwandte.

Die Hälfte des Gemenges des ersten Fässchens brannte gleichförmig, ohne andere bemerkbare Wirkung; dann aber wurde der Boden des zweiten Fässchens durch den breiten Flammenstrahl des ersteren angegriffen, entzündet und theilte das Feuer dem im Innern des Fässchens enthaltenen Gemenge mit; von nun an hatte ich zwei sich gänzlich gegenüberstehende Feuerströme; durch die Wirkung dieser Ströme entfernten sich diese zwei Fässchen langsam von einander bis zu einer Entfernung, die so gross war, dass die Kraft der beiden entgegengesetzten Ströme nicht mehr den durch Reibung der Fässchen auf dem Boden verursachten Widerstand zu überwinden vermochte; die Fässchen fuhren alsdann fort, langsam bis zu Ende zu brennen.

Nach beendigtem Versuche fand ich die beiden Fässchen noch in ziemlich gutem Zustande und konnte sie noch weiter benutzen.

Siebenter Versuch. Da in den Magazinen die Pulverfässchen gewöhnlich in zwei Reihen über einander gelegt werden, und zwar das eine vertical und das zweite horizontal auf das erste, so legte ich zwei Fässchen auf dieselbe Art.

Ich entzündete mittelst einer Stoppine, durch eine kleine Oeffnung des Deckels, das erste Fässchen. Die Flamme entwich durch diese Oeffnung, mit einem dem einer steigenden Rackete ähnlichen Geräusche, und berührte eine Wandung des zweiten Fässchens, wodurch dieselbe ein wenig verkohlt wurde; ungefähr zwanzig Minuten nachher wurde jedoch der Deckel des ersten Fässchens verzehrt und, nicht mehr vermögend, mit den Wandungen des Fässchens zusammenzuhalten, hinaus geworfen; hierauf fiel das zweite Fässchen, durch die Gewalt des Stromes verschoben, neben dem ersten herab und kam, ohne Feuer gefangen zu haben und, wie ich schon erwähnte, bis auf eine geringe Verkohlung auf einer seiner Seiten, unbeschädigt auf seinen untern Deckel zu stehen.

Achter Versuch. Um diese Versuche zu vervollständigen, nahm ich mir noch vor, das hygrometrische Vermögen dieser verschiedenen Mengungen zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke füllte ich drei grosse Racketen in Pappe und von gleichen Dimensionen.

Die erste lud ich mit $1\frac{1}{5}$ Kilogramm reinem Pulver;

die zweite mit $1\frac{1}{5}$ Kilogramm Pulver, welches mit einer genügenden Menge Kohle gemengt war, und

die dritte mit $1\frac{1}{5}$ Kilogramm mit Kohlengraphit gemengtem Pulver.

Die drei Racketen wurden vier Tage an einem sehr feuchten, aber durch ein Dach geschützten Orte dem Einflusse der Luft ausgesetzt.

Am fünften Tage liess ich die Gemenge Nr. 2 und Nr. 3 durch ein Sieb gehen, worauf ich sorgfältig allen Staub entfernte, welcher den Pulverkörnern noch anhängen konnte, und erhielt, nachdem ich das Pulver der drei Nummern auf einer sehr empfindlichen Wage gewogen hatte, folgende Resultate:

Das Pulver Nr. 1 hatte 8,53 Gr. Feuchtigkeit absorbirt;
Nr. 2 - 3,198 Gr.;
Nr. 3 - 2,132 Gr.,

woraus sich der Schluss leicht ziehen lässt, dass das Pulver allein viermal so viel Feuchtigkeit absorbirt, als wenn es mit Kohlengraphit gemengt ist, und dass daher dieses letzte Gemenge in keiner Beziehung Schwierigkeiten zeigt.

Das Pulver Nr. 1 wurde so zerreiblich, dass man es zwischen den Fingern zerdrücken konnte; das von Nr. 2 war es viel weniger, und endlich das von Nr. 3 noch weniger als das Pulver von Nr. 2.

Die Versuche, welche ich in derselben Absicht, aber mit grösseren Pulvermengen machte, lieferten mir dieselben Resultate.

Ich erlaube mir noch, bevor ich diese Abhandlung schliesse, die Mittel anzugeben, deren man sich bei Anwendung des fraglichen Verfahrens zu Aufbewahrung grosser Pulvermassen bedienen könnte.

Jede Pulvermühle besitzt, ohne dass diess irgend Ausgaben herbeiführen könnte, Alles, was man zur Zurichtung der Fässchen mit dem erwähnten Gemenge bedarf.

Der Graphit und die Kohle müssen bestmöglichst pulverisirt werden; diess kann mit denselben Mahlgängen geschehen, deren man sich in den Pulvermühlen zum Mahlen der Pulveringredienzen bedient.

Um das Pulver mit dem Kohlengraphit zu mengen, kann man das Tonnenverfahren anwenden.

Es handelt sich daher nur noch darum, eine Presse herzustellen, oder nach Bedarf auch eine hydraulische Presse, deren Piston genau in die Mündung des Pulverfässchens passte.

Um nur Pistons von gleichem Caliber nöthig zu haben, könnte man der innern Seite der Fässchen sehr gut die regelmässige Form eines Cylinders geben und nur die Aussenwände in der Mitte der Fasshöhe convex lassen, um die Reifen fester anlegen zu können.

LXV.

Ueber eine Classe von Doppelsalzen, welche Natron, Magnesia und Schwefelsäure enthalten.

Von

A. R. Arrott.

(*Philos. Mag. and Journ. of Science, V.* 24. *No.* 162. *July* 1844. *p.* 502.)

Wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia der freiwilligen Verdampfung überlässt, um Krystalle zu erhalten, so scheiden sich diese Salze stets einzeln und in ihrer gewöhnlichen Gestalt aus, ohne dass ein Doppelsalz erzeugt worden ist.

Ich habe jedoch gefunden, dass, wenn man die Lösung bei einer Temperatur erhält, die 100° F. übersteigt und bei welcher wasserfreies schwefelsaures Natron anfängt niederzufallen, ein Doppelsalz gebildet wird; diess gilt für alle schwefelsaure Magnesiasalze. Die Doppelsalze können im Allgemeinen in scharf bestimmten Krystallen erhalten werden; hiervon ausgenommen ist jedoch das Kupfersalz, welches sich gewöhnlich als krystallinische Krusten ausscheidet.

Ein Glied dieser Classe von Doppelsalzen, nämlich das schwefelsaure Magnesia-Natron, hat Dr. Murray bei der Fabrication von schwefelsaurer Magnesia aus Meerwasser erhalten, wo es sich

zufällig während dem Abdampfen der Flüssigkeit erzeugte; er scheint jedoch nicht die Umstände bemerkt zu haben, unter denen es sich bildet.

Mehrere Natronsalze dieser Classe wurden auch von Graham durch ein von ihm beschriebenes Verfahren erhalten; er mischte nämlich concentrirte Lösungen von zweifach-schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia in atomistischen Verhältnissen; das Doppelsalz scheidet sich durch Krystallisation binnen wenigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur aus. Der Grund, warum sich bei niedriger Temperatur kein Doppelsalz ausscheidet, scheint in der Verwandtschaft des schwefelsauren Natrons zum Wasser und der daraus folgenden Bildung eines Hydrats dieses Salzes zu liegen, welches nicht in solche Verbindungen eingehen kann.

Diesem Umstande ist jedoch durch die Anwendung einer höheren Temperatur vorgebeugt, bei welcher, wie bekannt, schwefelsaures Natron in wasserfreiem Zustande aus seinen Auflösungen niedergeschlagen wird und daher wahrscheinlich in diesem Zustande aufgelöst besteht.

Die erfolgreichste Methode ist, äquivalente Mengen der Salze zusammen aufzulösen und bei einer Temperatur von 130° abzudampfen. Auf diese Art habe ich Doppelsalze von Natron mit Magnesia, Zink, Eisen, Kupfer und Mangan dargestellt.

Die in 100 Theilen dieser Salze enthaltene Menge Wasser war:

		Versuch.	Theorie.	
Schwefelsaure	Magnesia und Natron	21,68	21,38	4 H_2O,
-	Zink - -	19,76	19,15	4 H_2O,
-	Eisen - -	19,86	19,69	4 H_2O,
-	Kupfer - -	11,00	10,63	2 H_2O,
-	Mangan - -	11,09	10,89	2 H_2O,

welches giebt: 4 Atome in den Magnesia-, Zink- und Eisensalzen und 2 At. in den Mangan- und Kupfersalzen. Der gefundene Ueberschuss von Wasser über die atomistische Menge rührt von mechanisch eingeschlossenem Wasser her; Doppelsalze sind, wie bekannt ist, merkwürdig wegen der Menge von hygroskopischem Wasser, welches sie enthalten.

Das Magnesiasalz enthält, nach der Angabe von Dr. Murray, 6 Atome Wasser, aber ich habe niemals gefunden, dass es mehr als 4 Atome enthielte.

Diese Salze sind luftbeständig und können bei 212° getrocknet werden, ohne ihre Durchscheinenheit zu verlieren; die Mangan- und Magnesiasalze decrepitiren stark, wenn sie erhitzt werden.

Nach dem Wasserverluste sind diese Salze sämmtlich schmelzbar bei einer gelinden Rothglühhitze ohne Zersetzung.

Wenn das Doppelsalz in Wasser gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdampfung überlassen wird, so krystallisiren seine bildenden Salze einzeln heraus und das Doppelsalz ist völlig zersetzt; diess gelingt auch oft mit dem doppelt-schwefelsauren Natron. In Folge dieser Einwirkung konnte die Löslichkeit bei einer niederen Temperatur nicht bestimmt werden.

Wenn eine Auflösung des Kupfersalzes gekocht wird, so wird ein basisches Salz gefällt, ähnlich dem aus Kupfer und Kali unter gleichen Umständen gebildeten basischen Salze. Es ist von blassgrüner Farbe, verliert nichts beim Trocknen bei 212°; wird es aber geglüht, so verliert es an Gewicht und wird dunkler grün; es enthält daher Wasser, ausser einem Ueberschuss von Kupferoxyd.

XLVI.

Ueber das Vorkommen des Phosphors im Leberthran des Rochens.

Von

Gobley.

(*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3. *Série*. *Juillet* 1844.)

Ich bemerkte in einer vor drei Monaten veröffentlichten Abhandlung über den Leberthran des Rochens, dass man sich die wunderbaren Wirkungen dieses Thranes bei der Rhachitis nur dadurch zu erklären vermöchte, dass man den Phosphor als einen seiner Bestandtheile annimmt; ich theilte ferner mit, dass mich

die von mir angestellten Versuche zu keinem Resultate geführt hätten, dass ich mir aber diesen Theil meiner Arbeit noch vorbehielte. Seit dieser Zeit habe ich neue Versuche gemacht, denn ich hatte auf der ganzen Oberfläche von zerkleinerter und in's Dunkle gestellter Leber ein phosphorescirendes Leuchten bemerkt, welches mich noch mehr von der Anwesenheit dieses Körpers überzeugt hatte.

Ich habe das Vorhandensein des Phosphors im Leberthran des Rochens auf folgendem Wege erwiesen: ich mengte in einem Mörser zwei Theile reines kohlensaures Kali mit einem Theile gleichfalls reinem salpetersaurem Kali und ungefähr einem Theile Rochenleberthran; diess Gemenge bringt man nach und nach in einen rothglühenden Porcellantiegel, rührt fortwährend um und lässt die Masse so lange einer sehr starken Hitze ausgesetzt, bis sie gänzlich weiss geworden ist. Nach dem Erkalten löst man sie in destillirtem Wasser auf, setzt ein Uebermaass Chlorwasserstoffsäure zu und dann eine mit Chlorwasserstoffsäure gesäuerte Chlorbaryumlösung; augenblicklich bildet sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Vom Niederschlage getrennt, giebt die Flüssigkeit mit einem Uebermaasse von Ammoniak einen Niederschlag, welcher sich gesammelt, gewaschen und getrocknet mit Kalium wie ein phosphorsaures Salz verhält. In einer kleinen Röhre mit ein wenig Kalium erwärmt und mit Wasser angefeuchtet, entbindet er Phosphorwasserstoff, welcher am Geruche leicht kenntlich ist.

Kabeljauleberthran, welchen ich aus sicherer Quelle erhielt und auf dieselbe Weise behandelte, lieferte mir dieselben Resultate, nur schien mir der gefällte phosphorsaure Baryt nicht so reichlich zu sein.

Das Zersetzungsproduct des Rochenleberthrans und des Kabeljauleberthrans besitzt diese Eigenschaft nicht. Dennoch würde die Gegenwart eines phosphorsauren Salzes in einer Substanz, welche eben so wie diese hier eine gewisse Menge davon enthält, nur mittelst Kalium erwiesen werden.

Der Rochen- und der Kabeljauleberthran enthalten daher bemerkbare Mengen Phosphor und Schwefel. Der Anwesenheit dieser Körper und des Jods verdanken sie ihre mächtigen Wirkungen bei scrophulösen Krankheiten und der Rhachitis.

Ich bin nicht der Meinung, dass das Jod in diesen Thranen als Jodkalium oder Natrium, der Schwefel als Schwefelsäure und der Phosphor als Phosphorsäure vorkommen, ich glaube im Gegentheile, dass diese Körper in denselben eben so als Bestandtheile vorkommen, wie der Phosphor in der Gehirnmasse.

XLVII.
Bericht über eine neue Reihe von Doppelsalzen.

Von

J. A. Poumarède.

(Auszug.)

(*Journal de Pharmacie et de Chimie*, *Juin* 1844.)

Nachdem ich in meinem Berichte die Reihe von Thatsachen und Ideen auseinandergesetzt habe, welche mich veranlassten, die zahlreichen Verbindungen, welche die Sesquioxyde und ihre schwefelsauren Salze in ihrer Vereinigung mit den Protoxyden und deren schwefelsauren Salzen eingehen können, zu studiren; nachdem ich die sehr offenbare Affinität, welche die Bildung aller dieser Verbindungen veranlasst, in's Licht gestellt habe, komme ich zu der Beschreibung der Salze, welche den Hauptgegenstand meiner Arbeit ausmachen, Salze von ganz genauer Bestimmung und eigenthümlichen Eigenschaften, deren Zusammensetzung mir immer durch die allgemeine Formel:

$$Fe_2O_3\ 3\ SO_3 + XO\ SO_3 + 10\,HO.$$

ausgedrückt werden zu müssen schien.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Oxydul.

Wenn man ein Gemenge von 2 Theilen neutralen schwefelsauren Eisenoxyduls und 2 Theilen neutralen schwefelsauren Eisenoxyds mit 5 oder 6 Theilen destillirten Wassers behandelt, so bemerkt man nach 15 oder 20 Minuten, dass sich das Gemisch auffällig erhitzt, so dass es z. B. eine Temperatur von 25 bis 30° C. über die umgebende Temperatur erlangt. Ausserdem sieht

man, dass sich die beiden Salze zu einer vollkommen klaren, braunen Flüssigkeit auflösen, welche durch passende Verdunstung krystallinisch erstarrt.

Es giebt zwei bemerkenswerthe Erscheinungen in der ebenerwähnten Reaction: anfangs die Erhöhung der Temperatur des Gemisches, dann die sehr grosse Löslichkeit zweier Salze von nur beschränkter Löslichkeit. Es sind diess alle Charaktere einer wirklichen Verbindung.

Das neue Salz, auf dem Trichter abgetropft und ungefähr in seinem Gewichte destillirten Wassers aufgelöst, giebt eine klare, wenig gefärbte Flüssigkeit, welche es durch eine passende Verdunstung von Neuem auskrystallisiren lässt, und diessmal in einem Zustande vollkommener Reinheit.

Diese so erhaltenen Krystalle zeigen sich unter der Form langer Nadeln oder langer, sehr dünner, prismatischer Krystalle, welche wegen dieser Feinheit nicht auf eine ganz genaue Weise beschrieben werden konnten, welche aber dieselbe Form haben wie das entsprechende Zinksalz, welches leicht zu beschreiben war. Sie haben eine sehr blassgrüne Farbe, einen schwach zusammenziehenden Geschmack mit einem sehr deutlichen, süsslichen Nachgeschmack.

Der Berührung der Luft überlassen, bedeckt sich dieses Salz mit der Zeit mit einer Schicht von basisch-schwefelsaurem Oxyd. Aber ihr Streben nach höherer Oxydation scheint mir geringer zu sein als das der Eisenoxydulsalze.

Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, schmilzt es leicht, verliert sein Krystallwasser und später die Säure seines Oxydsalzes und giebt endlich bei erhöhterer Temperatur alle Producte der Zersetzung des gewöhnlichen schwefelsauren Oxyds.

Dieses Salz ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich. Bevor wir die Eigenthümlichkeiten der Lösung anführen, ist es, glaube ich, von Wichtigkeit, seine Zusammensetzung zu bestimmen.

Nachdem ich verschiedene Wege der Analyse aufgesucht hatte, kam ich zu folgendem, welcher mir zugleich der einfachste und sicherste schien. Dieser Weg besteht in der Bestimmung der Zusammensetzung der Salze mittelst der Gewichtszunahme,

welche es fähig ist durch seine Umwandlung in schwefelsaures Oxyd zu erleiden. In diesem Falle besteht die Gewichtszunahme nicht allein in dem an das Oxydul getretenen Sauerstoff, sondern auch in der entsprechenden Säure, was den Einfluss der Versuchsfehler sehr verringert.

Nachdem ich auf eine strenge Weise mit den Vorsichtsmaassregeln, welche in meinem Berichte angeführt sind, das Wasser bestimmt hatte, brauchte ich nur darauf eine bekannte Menge des Salzes in destillirtem Wasser aufzulösen, die Lösung mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure zu behandeln, zu verdunsten u. s. w., um alle erforderlichen Angaben für die Bestimmung der Zusammensetzung zu haben.

Ich darf hinzufügen, dass ich mich nicht allein auf diesen Weg der Analyse beschränkte, bis ich mich überzeugt hatte, dass zwischen dem Flüchtigkeitspuncte der Schwefelsäure und dem der Zersetzung des Oxydsalzes so grosser Unterschied stattfinde, dass man dieses Salz unbesorgt auf einem mit Vorsicht erhitzten Sandbade stehen lassen kann, ohne dass es eine verminderte Zersetzung erfährt.

Noch darf ich hinzufügen, dass ich, bevor ich die Formel des Salzes zu bestimmen suchte, mich überzeugt hatte, wie man aus den folgenden Zahlen ersehen wird, dass ich es vollkommen mit einem normalen neutralen Salze, mit einem schwefelsauren Salze zu thun hatte, dessen Sauerstoff der Oxyde sich zu dem der Säure verhält wie 1 zu 3.

Nachdem ich in meinem Berichte die Eigenthümlichkeiten der Lösung dieses Salzes beschrieben hatte, gehe ich allmählig an die Beschreibung der entsprechenden schwefelsauren Salze, des schwefelsauren Eisenoxyd-Zinkoxyd, Eisenoxyd-Kupferoxyd, führe die Existenz einiger andern verwandten Salze an und schliesse meinen Bericht mit folgenden Betrachtungen:

Aus allem Vorhergehenden sieht man, dass die verschiedenen Doppelsalze, welche eben beschrieben worden sind, mit den Reagentien alle Charaktere der einfachen Salze mit unbekannten Radicalen zeigen und dass man sich über ihre doppelte Zusammensetzung täuschen könnte, wenn man sich allein auf die Anwendung einiger Reagentien beschränkte; so muss man bemer-

ken, dass, wenn man ihre Lösungen mit Alkalien behandelt, man daraus immer die beiden Oxyde niederschlägt, welche eine Verbindung bilden, deren Eigenschaften in keiner Beziehung zu den constituirenden Oxyden stehen. Man muss ferner bemerken, was nicht weniger eigenthümlich ist, dass das kohlensaure Kali und Ammoniak in denselben Lösungen Niederschläge hervorbringen, welche sich immer in einem Ueberschusse der Reagentien wieder auflösen. Endlich muss man bemerken, dass die beiden Cyankalien, das chromsaure Kali u. s. w. sich zu den Lösungen dieser Salze wie zu den Lösungen eines Salzes mit einem Radical verhalten, dass das zusammengesetzte Oxyd sich regelmässig als Niederschlag, wie ein einfaches Oxyd vorfindet, d. h. dass der Niederschlag, welcher entsteht, immer in seiner Zusammensetzung dem Doppelsalze der Lösung entspricht.

Da wir aber sehen, dass die zusammengesetzten Oxyde die Eigenschaften der einfachen Oxyde zeigen, kann man mit einigem Rechte annehmen, dass die Oxyde, welche wir für einfach halten, zusammengesetzt und zahlreicher sind, z. B. in dem Falle des schwarzen Eisenoxyds, welches man lange Zeit als Protoxyd betrachtet hat, in dem Falle des Cerium- und Yttriumoxyds, welche Mosander eben zerlegt hat. Diese Betrachtungen scheinen mir der Aufmerksamkeit der Chemiker werth zu sein.

Ich beschäftige mich in der Folge mit gewissen ephemeren Verbindungen und werde zu dem Schlusse geführt, dass jedesmal, wenn man eine Lösung der beiden Oxyde, deren eines das Sesquioxyd des Eisens ist, mit einem Alkali behandelt, der Niederschlag, welcher anfangs in der Lösung entsteht, eine Verbindung der beiden Oxyde ist.

XLVIII.

Ueber eine neue Verbindung des Schwefels mit dem Chlor und Sauerstoff.

Von

E. Millon.

(*Compt. rend. T. XIX. p.* 745.)

Indem ich eine höhere Chlorstufe des Schwefels herzustellen suchte, als bisher bekannt war, hatte ich schon seit mehreren Jahren die Bildung eines krystallinischen Productes bemerkt, welches ich für gebildet aus Schwefel und Chlor hielt. Indem ich mehrere Male diese Verbindung darstellte, bemerkte ich endlich, dass sie nur entstehe, wenn das Chlor etwas feucht und in grossem Ueberschuss vorhanden war; jetzt vermuthete ich die Gegenwart des Sauerstoffes: mit Hülfe einer besonderen Bereitungsmethode erhielt ich sehr beträchtliche Quantitäten dieses Productes; ich unternahm die Analyse und fand, ausser einer bedeutenden Menge Sauerstoff, gewisse Eigenschaften, welche von grossem Interesse für die isomerische Umwandlung der anorganischen Verbindungen ist.

Man erhält die neue Verbindung, indem man einige Tropfen Chlorschwefel in eine nicht ganz trockne und mit feuchtem Chlor erfüllte Flasche fallen lässt. Eine zu grosse Menge Feuchtigkeit würde die Verbindung sogleich zerstören, oder mindestens aufhalten. Unter den angegebenen Umständen bedeckt sich die Flasche sogleich mit farblosen durchsichtigen Krystallen; um diese in grösserer Menge sich zu verschaffen, verfährt man folgendermaassen: Man füllt eine Flasche von 4 bis 5 Litres mit feuchtem Chlor, bringt 20 bis 30 Gr. mit Chlor gesättigten Chlorschwefel und sodann 2 bis 3 Gr. Wasser hinein, man schüttelt die Flasche und hält sie in eine Mischung von Eis und Kochsalz, während 4 bis 5 Stunden. Es entwickelt sich viel Chlorwasserstoffsäure, man erfüllt von Neuem die Flasche mit feuchtem Chlor und bringt sie zurück in die Kältemischung. Diess setzt man so lange fort, bis der Chlorschwefel sich in eine krystallinische Masse verwandelt, welche der Ueberschuss des Chlorschwefels benetzt. Die Bildung dieser Krystalle, welche bald als feine Nadeln, bald in breiten rhomboïdalen Blättern erscheinen, folgt

gewöhnlich der Bildung einer gelblichen Flüssigkeit, welche, schwerer als Chlorschwefel, sich von diesem wie ein Oel trennt.

Die so erhaltenen Krystalle sind sehr schwer von dem anhängenden Chlorschwefel zu befreien; man gelangt nur dazu, wenn man durch den Ballon 10 oder 12 Stunden einen durch Schwefelsäure getrockneten Chlorstrom hindurch leitet. Indem das trockne Chlor durch die Flasche strömt, verflüchtigt man die Krystalle mit Hülfe glühender Kohlen von einer Stelle zur andern. Unerachtet dieser mühsamen Arbeit halten dieselben immer 1 oder 2 Procent Chlorschwefel zurück, um so mehr, je weniger lange der Chlorstrom angedauert hat.

Es ist fast unmöglich, diese Krystalle unmittelbar nach ihrer Bildung zu analysiren, sie werden mit ausserordentlicher Gewalt zerstört, die sie nach allen Seiten schleudert, wenn man sie mit Wasser, Alkohol oder schwachen Säuren in Berührung bringt. Ich habe eine sehr merkwürdige Eigenschaft derselben benutzt, um ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Wenn man nämlich die vom Chlorschwefel befreiten Krystalle in eine trockne Glasröhre bringt, deren offnes Ende man sofort vor der Lampe zubläst, so sieht man nach 2 oder 3 Monaten die Krystalle erweichen, teigig werden, sich befeuchten, und nach 7 bis 8 Monaten sich in eine völlig flüssige Masse umwandeln, von lichter gelber Farbe, welche kaum bemerkt wird, wenn man den Chlorstrom hinreichend lange hat einwirken lassen. Es entsteht dabei keine Absorption, keine Verminderung der Verbindung, welche auch bei einer Kälte von — 18° nicht wieder erstarrt. Diese isomerische Umwandlung zeigt sich nicht allein in den physikalischen, sondern auch in den chemischen Eigenschaften. Jetzt in das Wasser geworfen, bringt sie nicht mehr das Geräusch wie ein glühendes Eisen darin hervor, wie es die Krystalle thun, sie lässt sich sehr wohl mit verdünnten Säuren, Alkohol und Wasser behandeln, auf dessen Boden sie ruhig wie ein Oel sich absetzt, nach langer Zeit sich völlig in Schwefelsäure, schweflige und Chlorwasserstoffsäure umwandelnd; diese Umwandlung stimmt völlig mit der Analyse überein, nach der sie aus Schwefel, Chlor, Sauerstoff in folgenden Proportionen besteht: $S_2\,O_3$, Cl_2.

Diese Verbindung ist verschieden von der Chlorschwefelsäure, von Regnault entdeckt, $S\,O_2$, Cl, und der Flüssigkeit, welche H. Rose analysirt hat und die aus $S_2\,O_5$, Cl besteht.

Was die Analyse der Verbindung, die man mit dem Namen Chlorunterschwefelsäure (*hypochlorosulfurique*) benennen kann, betrifft, so bietet sie keine Schwierigkeiten dar. Es genügt, eine kleine Kugel damit zu füllen und sie in einer Flasche unter rauchender Salpetersäure zu zerbrechen. Man mässigt die Lebhaftigkeit der Reaction durch Abkühlung des Gefässes; der Schwefel wird als schwefelsaure Baryterde, das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

Nachschrift.

Die von Herrn Millon beschriebene Verbindung habe ich vor mehr als 3 Jahren untersucht und sie fast eben so wie den flüssigen Chlorschwefel S Ꞓl zusammengesetzt gefunden*).

Das Chlor, welches ich zur Darstellung der Verbindung anwandte, war durch Schwefelsäure getrocknet; es ist indessen leicht möglich, dass eine kleine Menge Feuchtigkeit dasselbe, namentlich zuletzt, begleitete. Sauerstoff konnte ich in der Verbindung, die ich in verhältnissmässig geringer Menge erhielt, nicht wohl vermuthen; möglich, dass eine andere Verbindung als die des Herrn Millon sich in meinem Versuche gebildet hatte. Die Analysen weichen wesentlich von einander ab; Hrn. Millon's Verbindung würde bestehen aus:

$$\begin{aligned} S &= 25{,}2 \\ O &= 19{,}0 \\ Cl &= 55{,}8 \\ \hline & 100{,}0. \end{aligned}$$

Ich fand fast 31 Procent Schwefel.

Die grosse Leichtigkeit, mit der die Verbindung an der feuchten Luft sich zerlegt, kann jedoch auch hier einen Einfluss auf die Zusammensetzung ausgeübt und die Menge der Schwefelsäure vergrössert haben. Sobald die vorgerücktere Jahreszeit den Versuch begünstigen wird, werde ich mich beeilen, meine früheren Angaben zu controliren.

Md.

*) Dieses Journal XXII. 508.

XLIX.
Literarische Nachweisungen.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1844. *No.* 9.

Ueber einige Verbindungen des Wismuths, besonders in Rücksicht der Zusammensetzung des Wismuthoxyds. Von W. Heintz.
Ueber die Schwefelverbindungen des Urans. Von Völckel.
Ueber das Verhalten der Schwefelcyan-Schwefelmetalle in höherer Temperatur. Von Demselben.
Chemische Untersuchung einiger Feldspathe von Egersund. Von Kersten.
Untersuchung der Schalenblende von Raibel in Kärnthen. Von Demselben.
Ueb. das Vorkommen von Yttererde u. Ceroxydulsilicaten im sächs. Erzgebirge. Von Demselben.
Ueber die chemische Zusammensetzung des Eudialyts. Von Rammelsberg.

Annalen der Chemie und Pharmacie. Von Liebig und Wöhler. August 1844.

Untersuchungen üb. das Chinon. Von F. Wöhler.
Zersetzung der Knochenerde durch kohlensaure Alkalien.
Ueb. d. Zusammensetzung einiger Hydrate. Von Schaffner.
Ueber die Zuckersäure. Von Heintz.
Ueber die Natur der Hefe. Von Schlossberger.
Ueber das Leinöl. Von Sacc.
Ueb. d. Säure der Kartoffeln. Von Ilisch.
Analyse einer kryst. Schladmiyer Nickelglanzes. Von Pless.
Analyse des Vanadin-Bronzits von Bracco. Von Schafhäutl.
Ueb. d. Salzthon. Von Schafhäutl.
Ueber die angebliche Erzeugung von Valeriansäure aus Indigo und üb. die Säure, welche beim Schmelzen mit Kali als Lycopodium entsteht. Von J. Sheridan Muspratt.
Ueber die Reduction von Eisenoxydsalzen durch vegetabilische Substanzen. Von Stenhouse.
Ueb. d. Euchroït. Von Wöhler.
Ueb. Entstehung des Albumins in den Pflanzen. Von Liebig.
Darstellung des Schwefelcyankaliums. Von Demselben.

Dieselben. September.

Untersuchung des Knoblauchöls. Von Wertheim.
Ueb. d. Athamantin. Von Schnedermann u. Winckler.
Ueb. d. Limon. Von Schmidt.

Darstellung des xanthogensauren Kali's und über seine Zersetzungsproducte in der Wärme. Von Sacc.

Ueber das Vorkommen von Mannit in Laminaria sacharina und einigen andern Seegräsern. Von Stenhouse.

Vermeintliches Vorkommen d. Mannits in d. Wurzeln v. Triticum repens. Von Demselben.

Pektin, Pektinsäure u. Metapektinsäure. Von Chodnew.

Vorkommen des Xanthicoxyds im Guano. Von Magnus.

Ueber die von Berthier vorgeschlagene Anwendung der schwefl. Säure in der chem. Analyse. Von Böttinger.

Ueb. die vermeintlichen Verbindungen des Wasserstoffes mit Eisen, Wismuth u. Schwefelarsen. Von Schlossberger u. Fresenius.

Untersuchung einer gelben Substanz, welche unter dem Namen Purree von Indien kommt. Von Stenhouse.

Analyse der Milch eines Bocks. Von Schlossberger.

Darstellung der Benzoësäure. Von Stenhouse.

Analyse einer thierischen Concretion. Von Wöhler.

Literatur.

Geschichte der Chemie. Von Dr. H. Kopp, a. Professor d. Physik u. Chemie an der Universität Giessen. Zweiter Theil. Mit dem Bildniss Berzelius's. Braunschweig, b. Vieweg u. Sohn. 1844.

Lehrbuch der chemischen Technologie. Von S. Knapp. 3. u. 4. Lief. Braunschweig, b. Vieweg u. Sohn. 1844.

Die Gewerbschemie f. angehende Chemiker. Von Dr. Ludw. Brügge. Prag 1843. Medau u. Co.

Pouillet-Müller's Lehrbuch d. Physik. A. u. d. T.: Lehrbuch der Physik u. Meteorologie, v. Dr. Müller, Prof. d. Physik zu Freiburg im Breisgau. Als zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage von Pouillet's Lehrbuch d. Physik. In 2 Bänden. Erste u. zweite Lief. Braunschweig, b. Fr. Vieweg u. Sohn. 1844.

Physiologie u. Chemie in ihrer gegenseitigen Stellung, beleuchtet durch eine Kritik von Liebig's Thierchemie. Von Dr. O. Kohlrausch. Göttingen, Dietrich'sche Buchhandlung. 1844.

J. Dumas's Handbuch der angewandten Chemie. A. d. Französ. v. Dr. L. A. Buchner jun. 29. Lief. Nürnberg 1844. Bei J. L. Schrag.

L.

Ueber das specifische Gewicht der Platina.

Von

R. F. Marchand.

Die Dichtigkeit der Platina ist von verschiedenen Personen mit grosser Genauigkeit bestimmt worden, indessen ohne Zweifel unter sehr verschiedenen Umständen, welche zwar die Ableitung einer Mittelzahl gestatten, aber dennoch keine absolute Grösse feststellen. Die meisten der Beobachtungen sind rohe und nicht mit der Sorgfalt angestellt, aufgezeichnet und berechnet, welche bei der Gewinnung physischer Zahlen mit mathematischer Schärfe erfordert wird.

Kommt es darauf an, absolute und relative Gewichte mit Schärfe zu bestimmen, so wird die Aufzeichnung des Barometer- und Thermometerstandes nicht ausreichen, um die Beobachtung genau zu machen; man muss auch die Gewichtssubstanz kennen, um die Beobachtung zu einer genauen Berechnung benutzen zu können. Bei kleinen Mengen der abzuwägenden Substanzen sind diese Einflüsse so unbedeutend, dass sie zum Theil ausserhalb der Grenzen unserer Beobachtungen liegen; bei grösseren dürfen sie nicht vernachlässigt werden.

Den Physikern ist die Anwendung dieser Vorsichtsmaassregeln, dieser Hülfsmittel so geläufig, dass sie keine Wägung anstellen können, ohne alle die erwähnten Beobachtungen gleichfalls anzustellen. Die Chemiker wenden selten so grosse Massen an, wo diese Einflüsse in Betracht kämen; sie benutzen die für sie hinreichend genauen Wägungen zu oft, um auf Einer derselben einige Stunden zuzubringen. Wo sich die Anforderungen steigern, haben die Chemiker auch sich gewöhnt, sie zu erfüllen.

Die Angaben über die Dichtigkeit der Platina, welche ich gesammelt habe, sind folgende:

Borda fand die schwach gehämmerte Platina	20,85
die stark gehämmerte	20,98
	21,06

Fourcroy, *Syst. des conn. chim. IV*. 405.

Chabaneau giebt sie zu	24,0
Ann. de Chimie, T. XXV. 4.	
Musschenbroeck „*partes quaedam gravissimae electae*“ zu	27
Introductio in Philosoph. nat. II. 542.	
Brisson fand die geschmolzene Platina zu	19,5
die gehämmerte zu	20,3
Draht zu	21,0
Klaproth fand Draht zu	21,7
Clarke gehämmerte Platina zu	20,9
Faraday zu	21,3
Prechtl geschmolzene zu	17,7
Gilbert's Ann. LVIII. 115.	
Wollaston fand den Draht zu	21,16
geschmiedete zu	21,25
daraus gezogenen Draht zu	21,4
und feinsten Draht, durch Vergleichung des Gewichts mit einem gleich langen und gleich dünnen Golddraht	21,53
Poggend. Ann. XVI. S. 165.	
Berthier giebt das Gewicht zu	21,47 — 21,53
das des Bleches bis auf	22
jedoch wohl nicht nach eigenen Beobachtungen.	
Essais p. l. voie sèche II. p. 926.	
Cloud fand bei $13\frac{1}{3}^{\circ}$ R. auf einer Wage, welche $\frac{1}{1000}$ Gran angab, das spec. Gew.	23,5
Gilbert's Ann. LXXII. S. 254.	
Berzelius fand das specifische Gewicht eines Würfels von Platin von dem Gewichte eines Pfundes aus der Fabrik von Bréant	21,45
Lehrbuch, Bd. III. S.231. Aufl. 3.	
Thomson giebt das spec. Gewicht des Schwammes zu	21,47
Syst. of Chemistry, T. I. 660. 7. *Ed.*	
Sickingen giebt es zu	21,061
Versuche über die Platina, Mannh. 1782.	

Die noch übrigen Angaben sind von weniger Bedeutung. Bei allen diesen Angaben ist keine Reduction wegen der Temperatur und des Barometerstandes gemacht, obwohl diese, selbst bei einem so dichten Stoffe wie die Platina, von Einfluss sind, wenn die Mengen einigermaassen gross sind.

Mit diesen beobachteten Vorsichtsmaassregeln sind von Schumacher Wägungen ausgeführt worden.

Die Gewichte, deren er sich bediente, giebt er an zu 21,1878.

Ueber die Berechnung der bei Wägungen vorkommenden Reductionen. Hamb. 1838. S. 31.

Eine detaillirte Beschreibung einer Wägung eines Platinkilogrammes liefert Schumacher im Jahrbuch für 1836. S. 237; er fand für sein Kilogramm die Dichtigkeit aus 11 Wägungen im Wasser und 30 Wägungen in der Luft 21,212.

Die Dichtigkeit des Pariser Kilogramms der Regie, welches aber nicht im Wasser gewogen werden durfte, sondern nur durch Wägung und Messung bestimmt wurde, fand Olufsen zu 20,644.

Dieses Platin muss daher undicht oder unrein sein. Diese Dichtigkeiten sind auf Platin von 0° und Wasser von + 4° C. berechnet; gewogen im luftleeren Raume bei 760 Mm.

Ich habe Gelegenheit gehabt, verschiedene Wägungen auszuführen, welche ich hier im Detail mittheilen will. Da die absoluten Gewichtsbestimmungen und die specifischen Wägungen unmittelbar nach einander geschahen, so war zwischen beiden keine Aenderung im Barometer- und Thermometerstand eingetreten.

Zu der ersten Wägung wurde ein Platincylinder von circa 31 Mm. Höhe und Durchmesser gewählt, welcher von dem Mechanikus C. Hoffmann zu Leipzig angefertigt und zu der Darstellung des sächsischen Normalpfundes (= 500 Grm.) bestimmt war. Die zur Wägung dienenden Gewichte waren unter sich genau verglichen, von Messing und Silber. Das specifische Gewicht des Messings war dem des Silbers so ähnlich, dass man bei der Berechnung diess fast übersehen kann. Bei den spätern Wägungen ist dieser Umstand dadurch vermieden, dass nur Platingewichte angewandt wurden. Die Wage, welche angewandt wurde, war von Hrn. C. Hoffmann ausgeführt und gab bei 700 Gr. Belastung mit Genauigkeit 1 Mgr. Der Platincylinder war sehr stark ge-

schmiedet worden, und es liess sich hier eine grosse Dichtigkeit voraussetzen, da er anfangs etwas zu niedrig ausgearbeitet, mit einem andern niedrigen Cylinder so innig zusammengeschweisst war, dass man auch bei der grössten Aufmerksamkeit die Schweisslinie nicht zu entdecken im Stande war.

Beide Wägungen wurden in Gesellschaft des Hrn. Prof. Erdmann und des Hrn. C. Hoffmann ausgeführt; jede Ablesung wurde durch die genannten Personen controlirt.

T = 20,8° C., während der ganzen Wägung constant.
B = 737,2 Mm., - - - - -

Gewicht des Platincylinders in der Luft = 500,000 Gr.
mit Messinggewichten und mit Silbergewichten gewogen 0,049 Gr.
Spec. Gew. des Messings = 8,42.
Spec. Gew. des Silbers = 10,32.
Gewicht des Platincylinders im Wasser, mit Messinggewichten 475,000 Gr.
mit Silbergewichten 1,590 Gr.
Hier, wie immer, mit doppelter Wägung.

Das rohe spec. Gew. würde daraus folgen = 21,315.

Berechnet auf den luftleeren Raum und auf 0° C. für die Platina + 4° C. für das Wasser, folgt = 21,2668, also eine etwas grössere Zahl wie die, welche Schumacher für sein Kilogramm fand*).

Ein Platingewicht von genau 100 Grm., aus amerikanischer Platina gefertigt, verlor bei 13,8° T. und 750 Mm. B. 4,686 Gr. im Wasser an Gewicht. Daraus folgt ein spec. Gew. (roh berechnet) von 21,3401.

Mit den erwähnten Reductionen = 21,3092.

Ein Platingewicht von 50 Gr., aus russischer Platina gefertigt, verlor bei 14° T. und 749 Mm. B. 2,6215 Gr. im Wasser an Gewicht. Darnach folgt das rohe spec. Gew. = 19,07**).

---

*) Eine zweite Wägung, unter fast denselben Umständen angestellt wie oben, gab = 21,2686.

**) Eine Anzahl russische Platinducaten gaben ganz ähnliche Werthe; *sie schwankten* zwischen 19,105—19,876.

Ein anderes Platingewicht von genau 100 Grm., aus amerikanischer Platina gefertigt, verlor bei 13,5° und 752 Mm. B. 4,68575 Grm. an Gewicht. Das spec. Gew. war also gleich dem vorigen 100 Grammenstücke.

Diese Platinstücke waren sämmtlich sehr stark geschmiedet worden und bestanden, bis auf das 50 Grammenstück, aus sehr gut gereinigtem Metall, in welchem keine fremden Metalle aufgefunden werden konnten.

Die kleinen Gewichtstücke von 100 Grm. waren durch das Zusammenschmieden etwas dichter geworden als das 500 Grammenstück, da dasselbe natürlich verhältnissmässig nicht so stark gehämmert werden konnte als die kleineren Gewichtstücke.

Aus diesen Wägungen möchte sich mit Sicherheit als höchste Zahl für das spec. Gew. des gehämmerten Platins 21,31 ergeben. Wenn Berzelius 21,45 fand, so ist es möglich, dass bei den nothwendigen Reductionen auf luftleeren Raum und 0° eine ähnliche Zahl wie die hier angegebene sich finden kann; da die Angaben im Detail fehlen, so kann die Berechnung nicht ausgeführt werden.

Geschmolzenes Platin habe ich untersucht, jedoch fand ich das spec. Gewicht meist unter 21; als ich die vor dem Knallgasgebläse zusammengeschmolzenen Kugeln indess hämmerte, konnte ich sie leicht auf 21,2 bringen; ich habe alle Ursache zu vermuthen, dass sich in den grösseren Kugeln namentlich, Höhlungen befinden, die das Gewicht erniedrigen. Prechtl muss ein ähnliches Platinstück untersucht haben. Da ich mir keinen so feinen Draht, wie ihn Wollaston angewandt hat, verschaffen konnte, so unternahm ich keine Wägung mit dem mir zu Gebote stehenden.

Herr H. Schröder hat vor einiger Zeit in seiner Schrift: „Die Molecülärvolume der chemischen Verbindungen im festen und flüssigen Zustande. Mannheim 1843. S. 90“ die von Cloud angegebene Zahl 23,54 bei seinen Berechnungen zu Grunde gelegt. Hr. Kopp hat die oben von mir mitgetheilten Zahlen grossentheils als Gegenbeweis gegen die Richtigkeit dieser Annahme aufgeführt und, wie es scheint, mit Recht sich gegen eine so hohe Zahl erklärt. Jedenfalls müsste bei den von mir angestell-

ten Wägungen eine viel höhere Zahl erhalten worden sein, wenn die Zahl 23,45 auf irgend eine Weise erhalten werden könnte *).

LI.
Ueber die Fortschritte der Galvanographie.

Vom

Prof. Dr. v. Kobell.

(A. d. Gelehrten Anzeigen der k. baier. Academie der Wissenschaften. September 1844.)

Ich habe von Zeit zu Zeit der k. Academie über die Fortschritte der Galvanographie berichtet und die mir zugekommenen oder von mir veranlassten Arbeiten dieser Kunst vorgelegt. Das fortwährende Studium der darauf Einfluss habenden Umstände hat zu mancherlei Verbesserungen geführt, und die Methoden der Anwendung haben sich vielfach ausgebildet und vermehrt. Ich will in dem gegenwärtigen Aufsatze einige Bemerkungen mittheilen, welche für diejenigen von Interesse sein dürften, die diesem Gegenstande ihre Aufmerksamkeit schenken.

Ich habe in meiner „Galvanographie" zuerst gezeigt, dass für das galvanische Copiren einer Kupferplatte die Zwischenlage eines andern Metalls nothwendig sei, wenn man jeder Zeit einer Ablösung und Trennung der beiden Platten versichert sein will. Es sind nämlich die Umstände, unter welchen eine vollkommene Ablösung solcher Platten ohne jene Zwischenlage stattfindet, so schwierig sicher zu bestimmen, dass unter vielen Fällen immer einige von Verwachsung vorkommen werden, wenn auch nur in der Art, dass die Spiegel dabei leiden und eine matte Fläche bekommen. Hat man aber das Original versilbert oder verplatinirt, wozu ich eine ganz einfache Methode durch Austausch angegeben habe, so trennen sich die Platten jederzeit und wird im schlimmsten Falle nur die unendlich dünne Versilberung des Originals

---

*) H. Kopp, Bemerkungen zur Volumtheorie. Mit specieller Beziehung auf Hrn. Prof. Schröder's Schrift: Die Molecülarvolume der *chemischen* Verbindungen. Braunschweig 1844. S. 77.

zum Theil losgerissen, welches übrigens nicht geschieht, wenn der galvanische Strom die gehörige Stärke besitzt. Ich habe über letzteres schon früher mehrfache Versuche angestellt und bin gegenwärtig durch zahlreiche Beobachtungen zu der Ueberzeugung gelangt, dass ein ganz allmählig zunehmender Strom am vortheilhaftesten für die Trennung der Platten ist und dass dabei die Spiegel auf das Vollkommenste wiedergegeben werden. Es ist aber bei Anwendung des Trommelapparates höchst einfach, sich eines solchen Stromes zu versichern, da man auf das Zink in der Trommel nur Wasser ohne Säure oder Salzauflösung zu giessen hat, um dieser Bedingung zu genügen. Die geringe Leitungsfähigkeit des Wassers verursacht die erste Zersetzung des Kupfervitriols, und da diese ohne Bildung von Zinkvitriol in der Trommel nicht vor sich geht, so wächst durch die Zunahme dieses Salzes der Strom in den ersten zwölf Stunden so allmählig und giebt bei übrigens günstigem Zustande des Apparates ein so vollkommenes Kupfer, als man es nur wünschen kann. Für die weitere Bildung der Platten kann man dem Wasser Schwefelsäure oder Salze zusetzen, um sie zu beschleunigen, da natürlich das Ablösen nur von der Qualität der ersten Schicht abhängt. Es ist aber diese Art, die erste Schicht zu bilden, für die Galvanographie insbesondere von Wichtigkeit; denn beschleunigt man gleich anfangs die Kupferbildung zu sehr, so kann es geschehen, dass sich in gewissen Fällen die wachsenden Bleche stellenweise von der Farbe trennen, besonders wenn diese nicht hinlänglich rauh ist, und wäre mir ein Fall dieser Art, welcher mir später vorkam, gleich bei den ersten Versuchen begegnet, so hätte ich die Anwendung des galvanischen Kupferniederschlags zum Zweck des Galvanographirens wahrscheinlich als unausführbar aufgegeben, zumal die Theorie wenig dafür versprach.

Ich beschleunigte aber gerade anfangs die Niederschläge, um das Unterwachsen der Farbe zu vermeiden, welches bei der damaligen Anwendung von Oelfarben, deren gehöriges Trocknen ich nicht immer abwartete, öfters vorkam.

In Beziehung auf das Versilbern bin ich bei der bereits beschriebenen Art, mittelst Anwendung einer Auflösung von Chlorsilber in gesättigter Kochsalzlösung, geblieben, als der einfachsten und wohlfeilsten, die es vielleicht giebt. Um aber ein nachheriges Anlaufen der Platten zu verhindern, fand ich sehr

vortheilhaft, die versilberte Platte 10 bis 12 Stunden in eine Auflösung von Kupfervitriol zu legen, dann abzuwaschen, schnell zu trocknen und, im Fall die Spiegel trüb aussehen sollten, was nur zuweilen geschieht, sie mit sehr feinem ungelöschtem Kalk und Leder nass und dann trocken zu reiben.

Ich habe eine versilberte Platte, nachdem sie aus der Versilberungsflüssigkeit kommt, immer nach dem Trocknen mit Leder gerieben, wodurch die Politur des Originals erst ganz zum Vorschein kommt. Darauf wurde das Malen begonnen. Indessen schien es mir nicht unwichtig, auch Versuche anzustellen, auf Kupfer zu malen und dann erst die freien Stellen zu versilbern, wobei natürlich ein nachträgliches Reiben mit Leder nicht stattfinden konnte. Ich liess also solche gemalte Platten sich mit Silber mehr oder weniger belegen, allein es zeigte sich, dass sich die Platten nicht vollkommen trennten und die Spiegel litten.

Statt des Versilberns oder Platinirens kann man auch eine Vergoldung anwenden, wobei ich die chemische durch Austausch der galvanischen vorziehe, da bei jener die Oberfläche nicht mit einer neuen Metallschicht belegt, sondern nur gegen ein anderes Metall ausgewechselt wird. Ich habe mich dazu folgender Mischung mit Vortheil bedient. Ich löse 100 Gran trockenes Cyankalium in einer Unze Wasser auf und mische dazu 40 — 50 Gran mässig verdünnter Goldauflösung. Man giesst in einem flachen Porcellan- oder Glasgefäss die Flüssigkeit über die Kupferplatte und bedeckt das Gefäss mit einer Glasplatte. In Zeit von einer Stunde ist die Platte schön vergoldet. Sie wird dann mit Wasser abgewaschen und mit einem Tuche abgetrocknet. Bei dieser Art ist ein Reiben mit Leder kaum nöthig, noch weniger mit Kalk, und die Platten sind dem Anlaufen nicht so ausgesetzt wie die versilberten. Doch kommt diese Vergoldung theurer und die Flüssigkeit zersetzt sich bei längerem Aufbewahren, so dass sie nur frisch bereitet den Niederschlag in gehöriger Vollkommenheit liefert. Gefässe von Blech oder Holz, mit Oelfarbe oder Firniss angestrichen, wie sie zum Versilbern mit der Kochsalzlösung gebraucht werden, sind bei diesem Vergolden nicht zu gebrauchen.

Was das Farbmaterial betrifft, so haben die enkaustischen Farben entschiedene Vorzüge vor den Oelfarben, theils wegen des matten und schnellen Trocknens, theils auch wegen des

Haftens. Ein gutes Bindemittel liefert auch eine Auflösung von Wachs in Copaivabalsam, womit man irgend eine Farbe gehörig anreibt. Solche Farben kann man, im Falle das Korn nicht auf die Oberfläche getreten, die Fläche also zu glatt und glänzend ist, durch gelindes Erwärmen der Platte matt machen, ohne bei gehöriger Vorsicht befürchten zu dürfen, dass ein Unterwachsen oder Ablösen der Farbe stattfindet.

Eine sehr gute Farbe giebt auch die lithographische Kreide, welche, mit destillirtem Wasser angerieben, mit feinem Korn auftrocknet und sehr gut hält *). Das Korn lässt sich durch Einreiben irgend einer Farbe natürlich beliebig verändern. Diese Farbe eignet sich nach den von Hrn. Rottmann jun. dahier angestellten Versuchen vortrefflich, um, namentlich in Strichmanier, zarte Töne für Fleisch und dergleichen hervorzubringen. In dieser Weise sind Porträts sehr gelungen gemalt worden. Für tiefere Töne kann eine enkaustische Farbe von gröberem Korn angewandt werden.

Das geeignete Korn, auf welches sehr viel ankommt, kann aber auch auf eine andere Art erzeugt werden. Ich habe schon früher von geätztem Aqua-Tinta-Korn Gebrauch gemacht und damit ein Bild gleichsam untermalt anlegen und auf dem genommenen Relief fertig malen lassen. Dergleichen eignet sich besonders zu Landschaften und Architekturstücken, und es sind in dieser Weise vier grosse Ansichten von München von Herrn Rottmann sehr gelungen hergestellt worden. Es kann aber das aufgeschmolzene Aqua-Tinta-Korn selbst dazu gebraucht werden und es gestattet dieses auch die Anwendung der lithographischen Kreide, womit sehr weiche Zeichnungen erhalten werden können. Die Hauptlichter bringt man durch Wegschaben des Korns von den betreffenden Stellen sehr leicht hervor und kann

---

*) Das Recept zu der bei den Versuchen gebrauchten Kreide wurde mir, wie folgt, angegeben. Seife 12 Loth, weisses Wachs 18, Schellack 6, Kienruss $3\frac{1}{2}$. Die Seife wird zuerst $\frac{1}{4}$ Stunde geschmolzen, dann nach und nach das Wachs und zuletzt der Schellack zugesetzt und eine ganze Stunde auf raschem Feuer erhalten. Dann wird die Masse angezündet und wieder gelöscht und unter fleissigem Umrühren der Russ (oder eine andere Farbe, die zur Galvanographie geeignet) zugesetzt. Nach 2 Stunden wird die Masse angezündet, wieder gelöscht und solches öfters wiederholt, je nachdem man die Kreide hart haben will. Nach 3stündigem Kochen lässt man die Masse in einer Schale erkalten und schneidet die Kreide.

auch, vor dem Anschmelzen, der Colophoniumstaub an solchen Stellen mit dem Pinsel entfernt werden.

In ähnlicher Weise kann man sich rauhe Flächen und Platten verschaffen, welche man mit der Roulette, Linirmaschine u. s. w. anfertigt und dann auf das Relief malt. Die Lichter werden dabei mit dem Polirstahl hervorgebracht. Man kann auch einer fertigen Platte durch geschickte Anwendung einer feinen Roulette ein Korn geben, welches nichts an dem Bilde verdirbt, das Wischen der Platte erleichtert und eine grössere Anzahl von Abdrücken sichert.

Eine Bekanntschaft mit allen diesen Methoden, welchen sich noch manche andere zugesellen werden, und eine zweckmässige Combination derselben giebt die glücklichsten Resultate, und in der That sind bereits Kunstwerke damit geliefert worden, wie man sie kaum erwarten konnte. Es haben sich vorzüglich die Herren Schöninger und Freymann in München und, von verschiedenen Künstlern unterstützt, die Herren Theyer und Waidele in Wien um die Anwendung und Verbesserung der Galvanographie verdient gemacht. Während die erstern mit Beihülfe der Roulette eine Manier ausgebildet haben, deren Resultate der Schwarzkunst, Aqua-Tinta und dem Kupferstich ähnlich sind, hat Herr Theyer die eigenthümliche und originelle Manier, welche die Galvanographie darbietet, die freie Tuschmanier, verfolgt. In beiden Arten der Anwendung ist Ausgezeichnetes geleistet worden und in den Kunsthandel übergegangen. Auch Hr. Rottmann jun. in München hat schöne Arbeiten, einige bis zur feinsten Miniatur, geliefert.

Obwohl es eine sehr einfache Sache ist, sich die galvanischen Platten selbst zu verfertigen, so mag doch in der Herstellung der Apparate noch ein Hinderniss gegen die Verbreitung der Galvanographie liegen, welches aber schon aus dem Grunde bald verschwinden wird, weil sich die Vortheile des Copirens gestochener Kupferplatten bereits so wesentlich herausstellen, dass sich die Anstalten dazu allmählig vermehren. In solchen Anstalten und Laboratorien können dann auch die Platten galvanographischer Bilder gefertigt werden, so dass sich der Künstler nicht einmal so viel darum zu bekümmern haben wird, als um die Vorbereitung eines lithographirten Steines zum Abdrucken.

Was die Fällungsflüssigkeit betrifft, so habe ich an der in meiner Schrift angegebenen Mischung keine Aenderung nöthig gefunden. Da aber die Flüssigkeit allmählig mehr mit Zinkvitriol sich mischt, besonders weil es für die Kupferbildung vortheilhafter ist, die Trommel nur bis zur Membrane einzutauchen, so dass die Flüssigkeit in der Trommel höher steht als ausserhalb, so ist es zweckmässig, eine solche länger gebrauchte Flüssigkeit mit frischer Kupfervitriolauflösung zur Hälfte oder zum dritten Theil dem Volumen nach zu mischen, denn, wie ich gezeigt habe, löst eine Zinkvitriolauflösung nur sehr wenig Kupfervitriol auf und eine gute Fällungsflüssigkeit muss an diesem möglichst reich sein.

Die mit Pergament überspannten Trommeln oder Kästen, für grössere Arbeiten, liefern bessere Resultate als die mit Thierblasen überspannten und können sehr lange gebraucht werden, wenn man kleine Löcher, die sich besonders da bilden, wo sich zuweilen von aussen etwas Kupfer an die Membrane ansetzt, mit Damarfirniss, Oelfarbe oder Wachs zustreicht.

Es kann als ein gutes Zeichen für die Dichtigkeit des Pergaments gelten, wenn die Flüssigkeit in der Trommel in 12 Stunden nicht merklich gesunken ist. Liegt aber die Zinkplatte durch Auslaufen der Flüssigkeit nach dieser Zeit trocken, so ist die Membrane zu dünn, oder hat kleine Löcher bekommen, welche gedeckt werden müssen.

Dem gewalzten Zink ist gegossenes vorzuziehen, da bei letzterem der kohlige Schmuz, der beim Verzehrtwerden der Platte sich bildet, an diesem haften bleibt und nicht auf die Membrane fällt. Auch sind dergleichen Platten leichter zu reinigen, denn es löst sich der Schmuz beim Bürsten in Wasser krustenartig ab. Dieses Reinigen geschieht alle 12 Stunden. Grosse Gefässe, die viel Kupferauflösung fassen, sind für die Bildung eines guten Kupfers besonders zu empfehlen, und man kann auch zum fortwährenden Sättigen Kupfervitriolkrystalle hineinlegen. Indessen soll man immer so viel Auflösung bereit haben, um nach einigen Tagen die Flüssigkeit wechseln und in der gebrauchten neuen Vitriol in der Wärme auflösen zu können.

Schliesslich mache ich noch aufmerksam, beim Abfeilen darauf zu achten, dass nicht Feilspäne zwischen die beiden Platten fallen, was leicht geschehen kann, wenn diese bei anfangender Trennung beim Feilen federn. Man kann dadurch die Spiegel

gänzlich verderben, da die Spänchen in diese sich eindrücken. Am besten geschieht das letzte Abfeilen der Platte bei horizontaler Lage derselben, in welcher sie durch eine Art von Nähkisshaken auf einem Tische festgehalten wird. Dass beim Drucken auf das Wischen der Platten sehr viel ankommt und ein ungeübter Drucker ganz missglückte Abdrücke liefert, ohne dass die Schuld in der Platte liegt, weiss jeder, welcher den Kupferdruck kennt. Zähigkeit und Ton der Farbe sind dabei von grossem Einflusse.

LII.

Ueber die galvanische Anfertigung erhabener Typen, welche gleich den Holzschnitten gedruckt werden können.

Vom

Prof. Dr. *v. Kobell.*

(A. d. Gelehrten Anzeigen der k. baier. Academie.)

Schon Spencer hat die Galvanoplastik zur Herstellung erhabener Typen zu benutzen gesucht und die ersten Versuche in der Art angestellt, dass er eine Kupferplatte mit einer Mischung von Wachs, Harz und Indisch-Roth überzog und in diese Schicht Schriftzüge gravirte, welche das Kupfer blosslegten. Er liess darauf galvanisches Kupfer anschiessen, bis zur Höhe des Grundes wachsen und schmolz dann diesen von den Zügen ab. Dabei zeigte sich, dass die gewachsenen Typen zum Theil von der Unterlage sich ablösten, und er suchte diesem Uebelstande durch vorheriges Aetzen, endlich gar durch Graviren der Unterlage zu begegnen, um das galvanische Kupfer in den erhaltenen Vertiefungen haften zu machen.

Es ist leicht einzusehen, dass man auf diesem Wege nicht weit kommen kann, denn, abgesehen von der Mühseligkeit der Anfertigung, wenn ein eigentliches Kupferstechen dabei nöthig ist, so muss die Wachsschicht eine bedeutende Dicke haben, oder die Typen müssen sehr hoch sein, wenn der Grund beim Drucken *rein kommen* und nicht Farbe annehmen soll.

Ich habe schon vor drei Jahren dergleichen Typen angefertigt, wobei ich aber nicht beabsichtigte, dieselben auf der Unterlage haften zu machen, sondern im Gegentheil sie von dieser ablösbar mit einer den ganzen Grund bedeckenden galvanischen Platte verbunden zu erhalten.

Dabei ist an ein Abbrechen nicht zu denken, und man erhält, wenn es nöthig ist, die Typen von gleicher Höhe und an dem zu schwärzenden Theile so eben, als die Platte war, auf welche der Grund aufgetragen wurde. Ich habe darüber mit meinem Freunde, dem Maler Foltz, mehrere Versuche angestellt, und es hat dieser durch Auftrag von Farbe an den Stellen, welche beim Drucke weiss erscheinen sollen, einen Uebelstand beseitigt, welcher nur bei dieser Art der Plattenbildung, nicht aber bei einer der Spencer'schen ähnlichen, beseitigt werden kann.

Um die betreffende Aufgabe zu lösen, hat man natürlich die Art, wie Holzschnitte gemacht sind, und das Aussehen solcher Stöcke zu untersuchen und darnach die galvanische Anfertigung zu richten. Man bemerkt keinen besonders tiefen Schnitt, wenn viele Linien neben einander liegen oder stark schattirte Stellen vorkommen, weil die Linien das Papier so halten, dass es nicht dazwischen eindringen kann; dagegen sind die Stellen, welche farblos kommen sollen, mehr oder weniger tief ausgeschnitten. Diesen Bedingungen kann man auf folgende Weise bei der galvanischen Anfertigung genügen.

Man überzieht eine versilberte Kupferplatte mit einem gut zu schneidenden Wachsgrund, ähnlich dem von Spencer angegebenen, oder mit gewöhnlichem Aetzgrund, welcher um so besser ist, als er, möglichst dick aufgetragen, noch gut radirt und gravirt werden kann. Diesen Grund macht man mit Graphit, der mit Kork aufgerieben wird, leitend und radirt oder gravirt, am besten mit elfenbeinernen Stiften und Grabsticheln, die Zeichnung. Wo sich grössere freie Stellen finden, wird hierauf der Grund durch Auftragen von geschmolzenem Wachs mittelst eines Pinsels erhöht und dieses durch Graphit ebenfalls leitend gemacht. Zuletzt werden diese Erhöhungen an den kleinen Stellen, wo die Striche über eine Linie weit oder weiter von einander stehen, mittelst einer dicken Oel-, Wachs- oder Asphaltfarbe ebenfalls mit einem Pinsel aufgetragen und die Farben mit Graphit eingestaubt. Dieses Erhöhen geht ziemlich schnell und kann leicht

eingeübt werden. Nachdem der Graphit durch Wegblasen aus den Vertiefungen gehörig entfernt ist, hält man zur Austreibung der Luft die Platte über Dämpfe von kochendem Wasser und legt sie dann, wie eine galvanographische Platte auf einem Kupferblech, in den Apparat. Die Trommel wird ungefähr bis zu zwei Zoll Abstand erhöht, und, wenn das Ganze hinreichend überwachsen, die Type abgenommen und auf eine Holzplatte gekittet oder sonst auf einem Stock befestigt.

Diese Anfertigung setzt Bekanntschaft mit dem Radiren und Graviren voraus, welches übrigens um so leichter und schneller ausgeführt wird, als man es nicht mit Metall, sondern nur mit Wachs zu thun hat. Stempel zu Verzierungen für Buchbinder, Notentypen u. dgl. sind sehr leicht auf diese Weise anzufertigen.

Um einen nicht zu dicken Grund anzuwenden, kann man die Zeichnung ätzen, die Platte dann in die Versilberungsflüssigkeit (von Chlorsilber und Kochsalz) eine Stunde lang einlegen und darauf fertig machen. Die vorliegenden Proben sind von Holzschnitten nicht zu unterscheiden *).

LIII.

Ueber das Vorkommen des salpetersauren Natrons in dem Wasser der Brunnthalerquelle bei München.

Von

Dr. **Vogel** jun.

(A. d. Gelehrten Anzeigen der k. baier. Academie der Wissenschaften.)

Die erste Bedingung der erschöpfenden Analyse eines Wassers, d. h. einer Analyse, welche auf alle in dem Wasser möglicher Weise vorkommenden Bestandtheile Rücksicht nehmen soll, ist die Anwendung einer sehr grossen Quantität des zu untersu-

---

*) Ein ähnliches Verfahren zur Herstellung galvanischer Typen ist kürzlich von Palmer bekannt gemacht worden. Ich bemerke, dass ich auf *das hier beschriebene* schon im Jahre 1841 ein Patent genommen habe.

chenden Wassers. Es gelingt selten, in einer Menge von 6 bis 10 Maass auch nur geringe Spuren von Mangansalzen nachzuweisen, und doch ist es bekannt, dass unsere Wasserleitungsröhren nach nicht langer Zeit öfters eine starke Kruste von kohlensaurem Manganoxydul enthalten, ja sogar durch diesen Bestandtheil fast verstopft sind. Wenn man daher den Pfannenstein eines Wassers untersucht, so giebt sich bisweilen Gelegenheit, Substanzen nachzuweisen, deren Gegenwart bei der Analyse auch grösserer Quantitäten Wassers gar nicht geahnet wurde. So ist es vor mehreren Jahren meinem Vater gelungen, in einem Münchner Wasser, welches schon häufig und von verschiedenen Chemikern untersucht wurde, ausser der salpetersauren Magnesia auch Salpeter zu entdecken, welcher in deutlichen Prismen krystallisirt sich noch in der Sammlung des chemischen Laboratoriums aufbewahrt findet. Bei Wiederholung des Versuchs, aus dem früher untersuchten Wasser Salpeter darzustellen, ist es mir geglückt, einen Körper aufzufinden, welcher meines Wissens bisher noch nicht als Bestandtheil irgend eines Wassers, noch in irgend einem vegetabilischen oder animalischen Stoffe beobachtet wurde. Dieser neue Bestandtheil des Wassers ist das salpetersaure Natron (*Natrum cubicum* oder Rhomboïdalsalpeter), dessen Vorkommen in der Natur bisher auf Peru beschränkt gehalten wurde, wo es ein mit Alluvialerde und Thon bedecktes Lager bildet und unter dem Namen von Chili-Salpeter in den Handel geworfen wird.

Ich benutzte zu meinen Versuchen den Destillationsrückstand von 100 Maass, also 200 baierischen Pfunden der Brunnthaler Quelle, welche sowohl die k. Residenz, als auch das chemische Laboratorium und den botanischen Garten mit Wasser versieht. Der völlig zur Trockne abgerauchte Rückstand betrug 558 Gran, wovon 250 Gran in Wasser nicht wieder lösliche und 308 Gran in Wasser lösliche Substanzen waren.

Um zu beweisen, dass sich in dem Wasser wirklich salpetersaures Natron befinde, wurde folgender Gang der Untersuchung eingeschlagen. Nachdem der Destillationsrückstand mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen war, verdampfte ich das Filtrat, welches nun alle in Wasser löslichen Theile enthielt, bis zur Trockne. Um die zerfliesslichen Salze zu trennen, wurde

diese weisse Salzmasse in dünnen Schichten an den innern Wänden eines Glastrichters mit enger Oeffnung vertheilt und in den Keller gestellt. Nach etwa acht Tagen waren die zerfliesslichen Salze, bestehend aus salpetersaurer Kalk- und Bittererde, aus Chlorcalcium und Chlormagnesium, in die unter dem Trichter befindliche Flasche abgeflossen und die im Trichter gebliebenen Theile wieder fest geworden. Diese wurden nun in Wasser gelöst und von dem sich abscheidenden Gips durch wiederholtes Filtriren getrennt. Aus der concentrirten Flüssigkeit setzten sich nach einiger Zeit rhomboëdrische Krystalle an, sehr leicht und deutlich zu unterscheiden von den daneben sich bildenden undurchsichtigen gestreiften Prismen von Salpeter, die noch von geringen Spuren von Gips und Kochsalz begleitet waren.

Diese durchsichtigen rhomboëdrischen Krystalle wurden aus der allmählig krystallisirten Salzmasse hervorgehoben und, um ihre Natur zu erforschen, einer besonderen Untersuchung unterworfen. Die klaren Krystalle zeigten doppelte Strahlenbrechung, welche besonders deutlich mit der Loupe wahrgenommen werden konnte. Sie schmelzen leicht auf einem erhitzten Platinblech und detoniren auf glühenden Kohlen mit gelber Flamme. In Wasser lösen sich die Krystalle leicht auf, entfärben auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure die Indigotinctur, und Weinsteinsäure giebt in der wässrigen Lösung keinen Niederschlag. Ein Theil der Krystalle, fein gerieben und mit Kohlenpulver vermengt, wurde in kleinen Portionen in einem glühenden Platintiegel verpufft, wobei die den Natronsalzen eigenthümliche pomeranzengelbe Flamme sehr deutlich wahrgenommen wurde. Der Rückstand nach der Verpuffung löste sich in Wasser zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit, aus welcher sich nach und nach anfangs durchsichtige, an der Luft aber bald verwitternde Krystalle absetzten, welche mit Säuren stark aufbrausten und sich wie basisch-kohlensaures Natron verhielten.

Zur Entfernung jeden Zweifels, dass die aus dem Wasser erhaltenen rhomboëdrischen Krystalle wirklich salpetersaures Natron seien, versetzte ich die eben erwähnten, durch Verpuffen des Salzes erhaltenen verwitterten Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure, so dass sie eine vollkommen neutrale Flüssigkeit gaben. Nachdem die Lösung etwas abgedampft war, setzten sich sechs-

seitige, sehr glänzende Krystalle an, welche an der trocknen Luft bald ihre Durchsichtigkeit verloren und zuletzt gänzlich in Staub zerfielen, woraus hervorgeht, dass diese Krystalle Glaubersalz sind.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass in dem von mir untersuchten Wasser ausser dem salpetersauren Kali sich noch salpetersaures Natron befindet. Um die deutlichen rhomboëdrischen Krystalle dieses Salzes zu erhalten, ist es durchaus nothwendig, die zerfliesslichen Salze erst durch Aussetzen an die feuchte Luft zu entfernen, in der Art, wie ich es oben beschrieben habe, da aus einer concentrirten Auflösung dieser zerfliesslichen Salze der cubische Salpeter nicht leicht herauskrystallisirt.

Es ist fast zu vermuthen, dass in den meisten Wassern sich Spuren von salpetersauren Salzen auffinden lassen, denn, wie bekannt, erzeugt jeder Blitzschlag bei Gewittern eine gewisse Quantität Salpetersäure, die im Regenwasser auch nachgewiesen ist. Ausserdem aber wissen wir, dass beim Faulen und Verwesen stickstoffhaltiger organischer Körper in Berührung mit atmosphärischer Luft, Wasser und Basen der sich ausscheidende Stickstoff, bevor er Gasform angenommen hat, mit dem Sauerstoff der Luft zu Salpetersäure vereinigt wird und diese sich mit den vorhandenen Basen verbindet. Trifft nun die auf diese Weise entstandene Salpetersäure in einem Wasser mehr Natron als Kali, so wird sich vorzugsweise Natronsalpeter bilden. Ich habe mir vorgenommen, demnächst das Isarwasser auf seinen Gehalt an salpetersauren Verbindungen zu untersuchen.

LIV.
Ueber ein Nickelerz von Lichtenberg bei Steben in Baiern.

Vom
Prof. Dr. **v. Kobell.**

(A. d. Gelehrten Anzeigen der k. baier. Academie der Wissenschaften.)

Dieses Nickelerz bricht in ansehnlicher Quantität auf dem Friedrich-Wilhelm-Stollen bei Lichtenberg, im Bergamte Steben. Es hat grosse Aehnlichkeit mit dem Nickelarsenikglanz.

Zum Theil kommt es in kleinen Octaëdern vor, mit hexaëdrischer und octaëdrischer Spaltbarkeit, meistens findet es sich krystallinisch derb.

Die Farbe ist lichte stahlgrau, die Härte ungefähr wie Flussspath.

Um das spec. Gewicht zu bestimmen, reinigte ich eine Partie des Pulvers mit verdünnter Salzsäure von beibrechendem Kalkspath, bestimmte dann mit 68,6 Gran den Gewichtsverlust im Wasser und zersetzte weiter die Probe mit Salpetersäure. Der ausgeschiedene Quarz wog 2,4 Gr. Die 68,6 Gr. des Erzes zeigten 11,80 Gewichtsverlust im Wasser. 2,4 Gr. Quarz verlieren 0,92, es verlieren also (nach Abzug des Quarzes) 66,2 Gr. Erz 10,88 Gr., daher das spec. Gew. nahezu = 6,08, vielleicht, wegen noch etwas eingemengten Kalkspaths, um weniges höher. Vor dem Löthrohre schmilzt das Mineral leicht mit Entwickelung von Arsenikrauch und schwefliger Säure zu einer stahlgrauen, die Magnetnadel irritirenden Perle. Mit Flüssen bekommt man die Reaction von Nickeloxyd.

In eine offene Glasröhre geschoben und erhitzt, giebt es zuerst arsenige Säure, dann einen Ring von Schwefelarsenik und zuletzt metallisches Arsenik. In Salpetersäure wird es mit Ausscheidung von Schwefel zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst. Von Kalilauge wird kein Schwefelarsenik extrahirt. Ganz dasselbe Verhalten zeigen die bekannten Varietäten des Nickelarsenikglanzes von Lobenstein und Schladming.

Da das Pulver in der Kälte von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen wird (nur eine Spur von Schwefeleisen wird aufgelöst), so wurden dadurch die zur Analyse bestimmten Proben von dem beibrechenden, überall eingemengten Kalkspathe gereinigt,

nachdem das Brausen aufgehört hatte, sogleich mit Wasser gut gewaschen und gehörig getrocknet.

Die Schwefelsäure (der Schwefel) wurde mit besondern Quantitäten bestimmt, indem die Probe durch Salpetersäure oxydirt und, nach Abscheidung des Quarzes und Schwefels, die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt gefällt wurde. Nach dem Wägen des trocknen Rückstandes wurde der Schwefel verbrannt und die Quarzmenge bestimmt.

Bei der Präcipitation der Schwefelsäure kann bei ähnlichen Mischungen leicht ein Fehler in der Bestimmung gemacht werden, welcher den Schwefelsäuregehalt zu hoch angiebt.

Wenn man nämlich die, nicht zu saure, Auflösung mit salpetersaurem Baryt versetzt und dann mit Wasser verdünnt und den Niederschlag sich absetzen lässt, so fällt immer eine kleine Menge von arseniksaurem Eisenoxyd mit nieder, und zwar um so mehr, als man stärker verdünnt und länger stehen lässt. Es ist daher rathsam, den gewogenen schwefelsauren Baryt mit mässig starker Salzsäure aufzukochen und abermals zu wägen. Nimmt man aber einen zu grossen Säureüberschuss, um diesem Uebelstande zu begegnen, so kann es geschehen, dass etwas schwefelsaurer Baryt aufgelöst bleibt und man also zu wenig Schwefelsäure erhält.

Mit einer besondern Quantität wurde die übrige Analyse ausgeführt. Der Gang war folgender. Durch einen anhaltenden Strom von Schwefelwasserstoffgas wurde der Arsenik gefällt, der gebildete Schwefelarsenik von etwas zuerst niederfallendem Schwefelblei durch Kalilauge getrennt und das Blei als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt.

Die vom Niederschlag abfiltrirte, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit wurde in gelinder Wärme längere Zeit stehen gelassen und von dem noch niederfallenden Schwefelarsenik weiter abfiltrirt. Durch Abdampfen wurde die Flüssigkeit eingeengt und dann das Nickeloxyd in der Wärme mit kaustischem Kali gefällt, geglüht und gewogen, wieder in Salpetersäure aufgelöst und das Eisenoxyd mit kohlensaurem Baryt getrennt und, wie gewöhnlich, weiter bestimmt.

Es zeigte sich dabei bei zwei Proben ein weisses, Arseniksäure haltendes Präcipitat, ungeachtet die Sättigung mit Schwefelwasserstoffgas sehr lange fortgesetzt worden war.

Diese Fällung der Arseniksäure mit dem Eisenoxyd, welche ganz übersehen werden kann, wenn man das Nickeloxyd durch Ammoniak in Ueberschuss vom Eisenoxyd trennen wollte, und welche auch veranlassen kann, dass man zu wenig oder gar kein Eisenoxyd findet, da eine bestimmte Verbindung von arseniksaurem Eisenoxyd in Ammoniak auflöslich ist; diese Fällung schien mir ein Mittel, die Arseniksäure sicher vom Nickeloxyd zu trennen, und einige deshalb angestellte Versuche zeigten, dass bei gehörigem Zusatz einer Eisenoxydauflösung alle Arseniksäure mit Anwendung von kohlensaurem Baryt gefällt wurde.

Bei einer solchen Probe wurden auf 30 Gran des Erzes 30 Gran Eisenoxyd in salzsaurer Auflösung der salpetersauren Auflösung des Erzes zugemischt und dann mit kohlensaurem Baryt präcipitirt. Diese Scheidung, der von Berthier zur Bestimmung der Arseniksäure vorgeschlagenen ähnlich, aber sicherer wegen der Vermeidung des Ammoniaks, hat nur den Uebelstand, dass man voluminöse Präcipitate bekommt, doch geht das Filtriren ziemlich schnell, wenn man mehrere Trichter dazu verwendet. Der aufgelöste Baryt wurde dann mit Schwefelsäure gefällt und weiter das Nickeloxyd mit Kalilauge. Das im Platintiegel geglühte, fast sammetschwarze Nickeloxyd wurde vor dem Löthrohre auf der Kohle schnell grau mit metallischem Schimmer und dann vom Magnet gezogen. Es erwies sich übrigens vollkommen arsenikfrei.

Eine Probe auf Kobalt nach der Methode von Phillips zeigte keine Spur von diesem Metall, gleichwohl ist eine solche in dem Erz enthalten, denn wenn man der salpetersauren Auflösung etwas Schwefelsäure und dann Aetzammoniak in Ueberschuss zusetzt, so färbt sich die Flüssigkeit beim allmähligen Verdunsten und Absetzen des grünen Nickelsalzes blass rosenroth.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

	Schwefel	14,00	7,00	16,65	3
(Verlust)	Arsenik	45,34	9,65		
	Nickel	37,34	10,12	10,89	2
	Eisen	2,50	0,77		
	Blei	0,82			
Spur von Kobalt					
		100,00.			

Wenn Schwefel und Arsenik als vicarirend angenommen werden, so giebt diese Analyse ungezwungen die Formel $Ni_2 \left\{ \begin{matrix} As_3 \\ S_3 \end{matrix} \right.$ und es stellt sich das Mineral als ein interessantes Analogon des Schwefelkobalts dar, welcher $= Co_2\ S_3$. Es ist dabei Nickel gegen Kobalt und ein Theil Schwefel gegen Arsenik vertauscht. Um dieses Verhältnisses willen möchte ich dafür den Namen *Amoibit* (von ἀμοιβή, Vertauschung) vorschlagen, wenn sich nämlich die Mischung des Nickelarsenikglanzes als anders herausstellen sollte. Was dieses betrifft, so hatte Herr Löwe die Güte, mir seine neuern Analysen des Nickelarsenikglanzes von Schladming mitzutheilen, welche demnächst bekannt gemacht werden sollen. Sie führen zu der Formel $\begin{matrix} Ni \\ F \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} S_2 \\ As_2 \end{matrix} \right.$, auch annähernd zu $\begin{matrix} F \\ Ni \end{matrix} \left\{ S_2 \right. + Ni_2\ As_3$, während die bisher angenommene Formel $Ni\ S_2 + Ni\ As_2$ war, in Uebereinstimmung mit der des Nickelantimonglanzes $Ni\ S_2 + Ni\ Sb_2$, wenn Arsenik und Antimon vertauscht werden.

Die Formel $\begin{matrix} Ni \\ F \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} S_2 \\ As_2 \end{matrix} \right.$ is zuerst von Frankenheim*) angenommen worden, mit Hinweisung, dass der Schwefel As und Sb vertreten kann, jedoch wahrscheinlich nur nach ganzen Mischungsgewichten.

Doch hat Breithaupt noch früher auf den Isomorphismus von Haarkies $=$ Ni S, Rothnickelkies $=$ Ni As, Antimonnickel $=$ Ni Sb und Magnetkies, im reinsten Zustande wahrscheinlich F S, aufmerksam gemacht. Die von ihm angegebenen Scheitelkantenwinkel der hexagonalen Pyramiden dieser Mineralien sind:

Magnetkies $= 126°\ 49'$
Antimonnickel $= 126°\ 56'\ 6''$
Haarkies $= 127°\ 10'$
Rothnickelkies $= 127°\ 32'$.

(Er rechnet dahin noch den Greenokit Cd S mit $127°\ 25'\ 58''$ und das Iridosmin mit $127°\ 36'$.)

Es geht daraus wohl hervor, dass in Verbindungen Schwefel und Arsenik vicariren oder als isomorph sich vertreten kön-

---

*) System der Krystalle, S. 28.

nen, wenn sie auch isolirt keinen Isomorphismus zeigen. Ueber diese Verhältnisse haben die interessanten Arbeiten Kopp's einen neuen vielversprechenden Weg des Weiterkommens eröffnet. Er hat gezeigt, dass man nicht mit Sicherheit aus dem Isomorphismus von Verbindungen auf den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile zurückschliessen kann, und dass die Bedingung des Isomorphismus zweier Körper ihr gleiches oder annähernd gleiches Atom-Volumen sei. Indem er die Verschiedenheit der Atomvolume*) durch die Differenz zweier Atomvolume (D), bezogen auf das arithmetische Mittel aus beiden bestimmt, giebt er dafür die Formel $D = \frac{V - V_,}{\frac{1}{2}(V + V_,)}$, worin V das Atomvolumen eines Körpers, $V_,$ das eines andern bedeutet. Isomorphismus ist um so eher möglich, je kleiner D; bei vollkommen isomorphen Körpern ist D = 0.

Der beobachtete Isomorphismus von Ni As, Ni S und FS geht auch aus dem Atomvolumen hervor.

Das Atomvolumen von Ni As (spec. Gew. = 7,6) = 1,104,
- - - von Ni S (spec. Gew. = 5,27) = 1,083,
- - - von F S (spec. Gew. = 4,6) = 1,174.

Die Differenz der Atomvolume von Ni As und F S ergiebt sich daher = 0,06, die Differenz von Ni S und F S = 0,08, die Differenz von Ni As und Ni S = 0,02.

Es geht daraus hinlänglich hervor, dass diese Verbindungen isomorph seien, obwohl im tesseralen System streng genommen die Differenzen der Atomvolume isomorpher Körper immer 0 sein müssten. Dass sie dieses bei den angeführten Fällen nicht sind, beruht wahrscheinlich darauf, dass man durch die Beobachtung und Analyse mit ziemlicher Sicherheit auf das Mischungsgesetz einer Verbindung schliessen, aber nicht eben so das normale spec. Gewicht der erkannten Mischung bestimmen kann. In manchen Fällen könnte letzteres theoretisch abgeleitet werden, wenn es von mehreren isomorphen Verbindungen, wenigstens bei *einer* mit Genauigkeit bekannt wäre.

Was von den eben angeführten Verbindungen rR gesagt wurde, das gilt auch für die analogen rR_2 und die Differenz der Atomvolume vom tesseralen Eisenkies $F S_2$ und Weissnickelkies

*) Poggendorff's Annalen, Bd. LIII. S. 448.

$Ni\,As_2$ ergiebt sich 0,21, während sie für Weissnickelkies $Ni\,As_2$ und Speisskobalt nur 0,09 ist. Bei letztern ist die Verschiedenheit im spec. Gew., nämlich $Ni\,As_2 = 7{,}13$ und $Co\,As_2 = 6{,}4 - 6{,}6$, für die in Frage stehenden Verhältnisse sehr auffallend, da die Mischungsgewichte der Verbindung nur unmerklich verschieden sind.

Es lassen sich nun diese Berechnungen auf Mischungen wie $Co_2\,S_3$ und $Ni_2\,As_3$ zwar nicht weiter anwenden, da letztere nicht im isolirten Zustande bekannt ist, doch lässt sich mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass ihre Atomvolume dieselben sein werden, und die Beobachtung der Krystallisation gestattet hinlänglich für das oben analysirte Nickelerz die Formel $\begin{matrix} Ni_2 \\ F_2 \end{matrix} \Big\{ \begin{matrix} As_3 \\ S_3 \end{matrix}$ anzunehmen. Die Bekanntmachung der Analysen von Löwe und Rammelsberg, welcher ebenfalls den Nickelarsenikglanz untersucht hat, wird zeigen, in wie weit die fraglichen Mineralien zusammengehören oder nicht.

LV.

Ueber das Osmium.

Von

Edm. Frémy.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. Oct.* 1844. *p.* 241.)

Die Untersuchungen, welche ich unternommen habe, um zu beweisen, dass fast alle Metalle, wenn sie sich mit Sauerstoff verbinden, *Metallsäuren* bilden können, zerfallen in zwei Theile.

In dem ersten, welcher mehrere Abhandlungen enthält, die ich nach und nach veröffentlicht habe, habe ich die hauptsächlichsten Eigenschaften *der* Metallsäuren geprüft, welche von Metallen gebildet werden, die zu den ersten vier Abtheilungen nach Thénard gehören.

Für den zweiten Theil meiner Arbeit habe ich mir das Studium der Säuren vorbehalten, welche von Metallen gebildet werden können, die zu den letztern Abtheilungen gehören.

Vorliegende Abhandlung enthält die Untersuchung dieser neuen Reihe.

Von den säurebildenden Metallen der zwei letzten Abtheilungen ist gewiss eins der merkwürdigsten das *Osmium*, welches sich häufig mit dem Platin findet und, mit Sauerstoff verbunden, eine flüchtige, krystallisirbare Säure bilden kann.

Es war unmöglich, die vorzüglichsten Reactionen der Osmiumsäure zu untersuchen, ohne zugleich die des Osmiums zu wiederholen; denn bekanntlich ist die chemische Kenntniss dieses Metalles noch sehr unvollkommen.

Um diess zu beweisen, darf ich nur Berzelius's Aussage anführen, welcher am Ende seiner wichtigen Abhandlung über die Metalle, welche sich mit dem Platin finden, sagt: „dass man die angeführten Versuche nur als Skizze einer langen und schwierigen Geschichte des Osmiums betrachten könne." Wenn sich seit Berzelius kein Chemiker mit der Untersuchung des Osmiums beschäftigte, so lag diess wohl darin, dass wenig Metalle bei ihrer Untersuchung so viele Schwierigkeiten darbieten.

In der That, das Osmium ist gewöhnlich im Platinerz mit Iridium verbunden und diese Verbindung ist schwer durch die chemischen Reagentien angreifbar.

Die Verbindungen des Osmiums haben eine solche Aehnlichkeit mit denen des Iridiums, dass ihre Trennung oft unvollständig ist und ihre unterscheidenden Eigenschaften unzureichend werden. Ferner muss man bedenken, dass die Dämpfe der Osmiumsäure, die in kurzer Zeit bedeutenden Augenschmerz und Reizung der Haut erzeugen, diese Untersuchungen immer gefährlich machen.

Um eine vollständige Arbeit über das Osmium unternehmen zu können, glaubte ich zuerst ein Verfahren auffinden zu müssen, das Iridiumosmür leicht angreifen zu können und so eine krystallisirbare Verbindung zu erhalten, die an der Luft keine Osmiumsäuredämpfe entwickle und dazu dienen kann, die wichtigsten Verbindungen des Osmiums darzustellen. Diess ist der doppelte Zweck, den ich glaube vollständig erreicht zu haben.

Ich habe bereits der Academie ein Verfahren mitgetheilt, welches ich anwandte, um alles Osmium, welches das Platinerz enthält, abzuscheiden; ich will hier noch einige Details hinzufügen, welche meine erste Mittheilung vervollständigen.

Die Rückstände des Platinerzes kommen unter zwei Formen vor: einmal als schwarzes Pulver, ein andermal krystallisirt, als breite Blättchen.

Der schwarze pulverige Rückstand ist im Allgemeinen ziemlich arm an Osmium und enthält ungefähr 20 bis 25 Proc. Iridium.

Wenn man Osmium darstellen will, ist es besser, die krystallinischen Blättchen anzuwenden. Man schmilzt sie mit 3 Theilen Salpeter und erhält so osmiumsaures und iridiumsaures Kali.

Diese beiden Salze, mit Salpetersäure behandelt, geben unmittelbar Osmiumsäure.

Um das als Oxyd zurückgebliebene Osmium auszuziehen, behandelt man den Rückstand mit Königswasser; man schlägt es als Ammoniaksalz nieder und unterwirft das Doppelsalz der Einwirkung von schwefliger Säure.

Ich habe schon in meiner ersten Abhandlung gesagt, dass das Iridium in diesem Falle aufgelöst werde.

Es bleibt ein rothes Salz zurück, welches Ammoniak-Osmiumchlorid ist und beim Glühen in einem Wasserstoffstrome reines Osmium liefert.

Man erhält demnach auf diese Art alles im Platinerz enthaltene Osmium, theils als Osmiumsäure, theils als metallisches Osmium.

Bestimmung des Osmium-Aequivalents.

Die neuen Verbindungen des Osmiums, welche ich in dieser Abhandlung beschreiben werde, gestatten mir, durch verschiedenes Verfahren reines Osmium darzustellen; ich glaubte daher, dass es würde interessant sein, von Neuem das Aequivalent dieses Metalles zu bestimmen.

Bekanntlich wurde das Aequivalent des Osmiums von Berzelius gefunden, indem er durch Wasserstoffgas das wasserfreie Osmium-Kaliumchlorid reducirte. Man nimmt für das Aequivalent dieses Metalles die Zahl 1244,49 an.

Aus den genauen Versuchen von Berzelius, welche zeigen, dass das Osmium sich vollständig in Osmiumsäure verwandle, wenn man es in einem Strome von trocknem Sauerstoffgase erhitzt, und dass diese Säure vollständig von kaustischem Kali absorbirt wird, ergiebt sich, dass, wenn man ein bekanntes Gewicht Osmium in Sauerstoff verbrennt und die Menge der gebilde-

ten Osmiumsäure bestimmt, man alle nöthigen Elemente hat, um das Aequivalent des Osmiums zu finden.

Man sieht, dass dieses Verfahren dem von Dumas und Stas ähnlich ist, welches sie zur Bestimmung des Kohlenstoff-Aequivalents anwandten.

Diese Chemiker verbrannten reinen Kohlenstoff in Sauerstoffgas und wogen die gebildete Kohlensäure.

Ich verbrannte auf dieselbe Art Osmium und bestimmte das Gewicht der erzeugten Osmiumsäure.

Ich will noch bemerken, dass Berzelius ebenfalls durch directe Verbrennung des Osmiums in Sauerstoff die Osmiumsäure analysirt hat.

Ich habe die Verbrennung des Osmiums in einer Glasröhre ausgeführt, die durch Ausziehen in zwei Theile getheilt war. Ich brachte das Osmium in den ersten Theil der Röhre und in den andern Stücke von Kali. Eine an dem Apparat angebrachte Kaliröhre veränderte ihr Gewicht nicht, welches beweist, dass die Osmiumsäure vollständig durch die erste Röhre absorbirt wurde.

Ich habe bei diesem Apparate die Anwendung von Korken vermieden, die die Osmiumsäure unmittelbar reduciren würden.

Aus mehreren Analysen, deren Details ich in meiner Abhandlung gebe, folgt, dass in der Säure 4 Aequivalente Sauerstoff mit einer Menge Osmium verbunden sind, welche durch die Zahl 1247,8 vorgestellt wird und die von der von Berzelius gefundenen nicht wesentlich abweicht.

Obgleich meine Versuche mit denen von Berzelius übereinstimmen, so betrachte ich doch das Aequivalent des Osmiums nicht als definitiv bestimmt. Ich werde auf diese Frage in einer besondern Abhandlung zurückkommen.

Unter den Sauerstoffverbindungen des Osmiums ist bis jetzt die mit 4 Aequivalenten Sauerstoff allein als eine Metallsäure betrachtet worden.

Die Osmiumsäure kann sich in der That mit den Alkalien verbinden und Salze bilden, in denen die Eigenschaften der Säure versteckt sind.

Es ist mir bis jetzt unmöglich gewesen, krystallisirbare osmiumsaure Salze darzustellen. Diese Salze sind zerfliesslich und werden zum Theil vom Wasser zersetzt.

Ich werde hier eine neue Verbindung von Osmium mit Sauerstoff nachweisen, der ich den Namen *osmige Säure* (*acide osmieux*) gebe; sie kann, indem sie sich mit Basen vereinigt, vollkommen krystallisirte Salze bilden.

Es bestand in der Reihe der Sauerstoffverbindungen des Osmiums offenbar eine Lücke. Berzelius hatte die Existenz einer Chlorverbindung nach der Formel $Os\,Cl_3$ angenommen, aber das diesem Chlorid entsprechende Oxyd hat man noch nicht darstellen können.

Die Versuche, welche ich so eben beschreiben werde, beweisen, dass die Verbindung $Os\,O_3$ eine Säure ist, die sich mit Basen vereinigen und krystallisirte Salze liefern kann.

Darstellung der osmigsauren Salze.

Die osmigsauren Salze lassen sich im Allgemeinen durch Desoxydation der osmiumsauren Salze darstellen.

Giesst man nämlich in eine Auflösung von osmiumsaurem Kali einige Tropfen Alkohol, so erhitzt sich die Flüssigkeit, entwickelt Aldehyd, färbt sich rosa und setzt bald einen krystallinischen Niederschlag von osmigsaurem Kali ab. Da dieses Salz in alkoholhaltigem Wasser unlöslich ist, so entfärbt sich die Flüssigkeit vollständig und enthält kein Osmium mehr in Auflösung.

Bringt man ein osmiumsaures Salz mit einem Körper zusammen, der langsam den Sauerstoff absorbiren kann, so werden die Krystalle der osmigsauren Salze voluminöser. Mischt man zum Beispiel osmiumsaures Kali mit einem salpetrigsauren Salze, so kann man schöne Krystalle von osmigsaurem Kali in der Form von Octaëdern erhalten.

Hierbei nimmt das salpetrigsaure Salz einen Theil des Sauerstoffes der Osmiumsäure auf und wandelt sich in salpetersaures Salz um.

Man kann auch die auflöslichen osmigsauren Salze darstellen, indem man osmiumsaures Alkali mit Osmiumsesquioxydul behandelt, welches sich unmittelbar auflöst.

Die Darstellung dieser Salze ist daher mit keiner Schwierigkeit verbunden.

Osmige Säure.

Aus der Analyse der krystallisirten osmigsauren Salze geht hervor, dass die osmige Säure durch die Formel $Os\,O_3$ vorge-

stellt werden muss; es war mir jedoch bis jetzt unmöglich, diese Säure im isolirten Zustande zu erhalten.

Die osmigsauren Salze werden, mit einer schwachen Säure, selbst mit Kohlensäure behandelt, sofort zersetzt, wobei sich Osmiumsäure und Osmiumsesquioxydulhydrat bilden.

Demnach besteht die osmige Säure, wie andere Säuren, nur in Verbindung mit Basen.

Osmigsaures Kali.

Das osmigsaure Kali muss als eine der interessantesten Verbindungen des Osmiums betrachtet werden.

Dieses Salz entsteht, wie ich bereits oben gesagt habe, wenn man osmiumsaures Kali mit einem Körper zusammenbringt, der leicht Sauerstoff absorbirt.

Die so leichte Erzeugung des osmigsauren Kali's kann dazu dienen, die in einer Flüssigkeit enthaltene Menge von Osmiumsäure zu bestimmen; man sättigt diese mit Kali und schlägt sie durch einige Tropfen Alkohol nieder; das osmigsaure Kali wird mit alkoholischem Wasser gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet. Durch das Gewicht desselben kann man die verhältnissmässige Menge Osmiumsäure finden.

Das osmigsaure Kali ist rosa, löslich in Wasser, aber völlig unlöslich in Alkohol und Aether; es krystallisirt in Octaëdern; die Krystallisation kann nicht auf gewöhnliche Weise bewirkt werden. Das osmigsaure Kali zersetzt sich in der That schnell in reinem Wasser.

Um dieses Salz krystallisirt zu erhalten, muss man sehr alkalisches osmiumsaures Kali mit salpetrigsaurem Kali zusammenbringen. In diesem Falle bildet sich das osmigsaure Kali langsam und krystallisirt in grossen Octaëdern; der Ueberschuss des Kali's macht es beständig und erleichtert seine Krystallisation.

Das osmigsaure Kali ist in kaltem Wasser löslich, es zersetzt sich aber schnell in osmiumsaures Kali und Osmiumsesquioxydul; die Zersetzung geschieht fast augenblicklich, wenn man die Lösung zum Kochen bringt.

Eine Auflösung von osmigsaurem Kali, der Luft ausgesetzt, absorbirt Sauerstoff und wandelt sich vollständig in osmiumsaures Kali um. Organische Substanzen reduciren sehr schnell das osmigsaure Kali.

Die Einwirkung der Wärme auf das osmigsaure Kali ist unter verschiedenen Umständen untersucht worden.

Erhitzt man das Salz in einem Strome von reinem Stickstoff, so verliert es sein Wasser und wird wasserfrei. Es hat keine Zersetzung erlitten, denn es kann sich in Wasser lösen und das erste Salz wieder liefern.

Glüht man es an der Luft oder in einem Sauerstoffstrome, so wandelt es sich in osmiumsaures Kali um, welches, indem es schmilzt, eine gewisse Menge des Salzes vor der oxydirenden Einwirkung schützt. Das osmigsaure Kali, in einem Wasserstoffstrome unter Einfluss von Wärme erhitzt, wird vollständig zersetzt; es bildet sich hierbei Wasser, Kalihydrat und metallisches Osmium.

Die Analyse des osmigsauren Kali's, welche grosse Schwierigkeiten darbot, wurde auf folgende Weise angestellt:

Der Verlust, den dieses Salz beim Erhitzen im Stickstoffstrome erleidet, gestattete, sein Krystallwasser zu bestimmen.

Das wasserfreie Salz, in einem Wasserstoffstrome erhitzt, bildet Wasser, welches die Menge des in der osmigen Säure enthaltenen Sauerstoffes angiebt. Es ist bekannt, dass das Kali 1 Aequivalent Wasser zurückhält.

Um das Kali zu bestimmen, erhitzte ich das Salz mit rauchender Salpetersäure; das Osmium war in Osmiumsäure übergegangen und der gebildete Salpeter wurde in neutrales schwefelsaures Kali umgewandelt.

Die Analysen, deren Details ich hier übergehe, zeigten, dass das wasserfreie Salz $Os\,O_3$, KO zur Formel hat und dass es mit zwei Aequivalenten Wasser krystallisiren kann.

Das Bestehen einer Verbindung von Osmium mit 3 Aequivalenten Sauerstoff bewog mich, eine der osmigen Säure entsprechende Schwefelungsstufe zu suchen. Leitet man in eine Lösung von osmigsaurem Kali einen Strom Schwefelwasserstoffgas, so wird das Salz vollkommen zersetzt; es bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelosmiumhydrat und die Flüssigkeit enthält ein Kalipolysulfuret.

Die Bildung von Kalipolysulfuret zeigt schon an, dass das niedergefallene Schwefelosmium nicht der osmigen Säure entsprechen kann; diess beweisen die Analysen, welche in meiner

Abhandlung angeführt sind. Diese Schwefelverbindung besteht aus OsS_2, $5HO$.

Das Chlorosmium, welches Berzelius in Verbindung mit dem Ammoniaksalz erhalten hat und welches der osmigen Säure entspricht, ist bis jetzt nicht isolirt dargestellt worden. Ich fand, dass dieses Chlorid nicht gebildet wird, wenn man das osmigsaure Salz mit Chlorwasserstoffsäure behandelt; in diesem Falle entsteht Osmiumsäure und in der Flüssigkeit bleibt Osmiumbichlorid.

Alle Säuren zersetzen das osmigsaure Kali, erzeugen Osmiumsäure und einen Niederschlag von Osmiumsesquioxydul, welches sich in einem Ueberschuss von Säure löst.

Die schweflige Säure wirkt auf eigenthümliche Weise auf das osmigsaure Kali; sie entwickelt anfangs, wie die anderen Säuren, Dämpfe von Osmiumsäure und bringt schnell einen schönen indigoblauen Niederschlag hervor. Dieser Körper ist von Berzelius beschrieben und scheint das letzte Product der Einwirkung von schwefliger Säure auf alle Osmiumverbindungen zu sein; er ist eine wirkliche Base, die sich in Säuren löst und mit diesen blaugefärbte Salze bildet.

Ich komme jetzt zu der merkwürdigen Einwirkung des Ammoniaks und der Ammoniaksalze auf das osmigsaure Kali.

Giesst man Ammoniak in eine Auflösung von osmigsaurem Kali, so verliert die Flüssigkeit augenblicklich ihre rosenrothe Färbung und die Reactionen beweisen, dass das osmigsaure Salz zersetzt ist. Wird die Flüssigkeit erhitzt, so bräunt sie sich, entwickelt Stickstoff in Menge, und das ammoniakalische Osmiumoxyd fällt nieder.

Lässt man in der Kälte Ammoniak auf osmigsaures Kali einwirken, so bildet sich ein interessanter Körper, der die Formel OsO_2, NH_2 hat. Dieser Körper ist, wie man weiss, eine Verbindung von Osmiumbioxyd mit dem Radical NH_2, welches Thénard und Gay-Lussac zuerst in Verbindung mit Kalium und Natrium erhielten.

Es ist sehr schwer, die Verbindung, die ich hier *Osmiamid* nenne, im isolirten Zustande darzustellen, man kann sie aber *leicht in* Verbindung mit andern Körpern erhalten.

Behandelt man nämlich osmigsaures Kali mit einer Ammoniaksalzlösung, so erhält man sofort einen citronengelben Niederschlag, der vollkommen unlöslich in einem Ueberschuss des Ammoniaksalzes ist.

Dieser in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Körper besitzt nicht die Eigenschaften der osmigsauren Salze, wandelt sich aber in dieses durch concentrirtes Kali um.

Die Säuren zersetzen ihn nur unter Einwirkung von Wärme.

In einem Wasserstoffstrome erhitzt, bildet er Wasser, Ammoniak, chlorwasserstoffsaures Ammoniak und reines Osmium.

Dieses Körper hat zur Formel: $Os O_2$, $NH_2 + HCl$, NH_3; seine Analyse und die Theorie der Bildung befinden sich in der Abhandlung.

Auf die Reactionen des osmigsauren Kali's mich stützend, habe ich ein neues Verfahren für die Darstellung des Osmiums gefunden.

Ich sättige zuerst Osmiumsäure mit Kali und wandle dieses Salz mittelst Alkohol in osmigsaures Salz um.

Das osmigsaure Salz wird durch das Ammoniaksalz niedergeschlagen; das gelbe Salz, in einem Wasserstoffstrome erhitzt, giebt vollkommen reines Osmium, welches Metallglanz besitzt. Diese Operation kann in einigen Stunden ausgeführt werden.

Um die Kenntniss über die osmige Säure zu vervollständigen, musste ich die anderen Verbindungen dieser Säure mit den Basen untersuchen.

Die osmige Säure kann sich mit Natron verbinden und ein rosenrothes Salz, ähnlich dem des Kali's, bilden, aber es krystallisirt nicht mit derselben Leichtigkeit.

Es war mir unmöglich, osmigsaures Ammoniak zu erhalten; die osmige Säure scheint bei Gegenwart von Ammoniak sofort in *Osmiamid* umgewandelt zu werden.

Die andern osmigsauren Salze sind unlöslich und können durch doppelte Zersetzung dargestellt werden.

Diese Salze sind wenig beständig; denn fällt man osmigsaures Kali mit Kalk-, Baryt-, Bleisalzen etc., so erhält man weisse Niederschläge, welche sich schwärzen und Dämpfe von Osmiumsäure entwickeln.

Diess sind die ersten Resultate meiner Untersuchung über das Osmium; ich will sie mit kurzen Worten wiederholen.

Die Entdeckung der osmigen Säure, welche zeigt, dass das Osmium eine zwischen dem Osmiumsesquioxydul und der Osmiumsäure stehende Säure bilden kann, vervollständigt für's Erste die Reihe der Sauerstoffverbindungen des Osmiums.

Die leichte Darstellung des osmigsauren Kali's erlaubt die Osmiumsäure sofort in eine beständige krystallisirbare Verbindung umzuwandeln, welche als der Ausgangspunct für alle Osmiumverbindungen betrachtet werden kann.

Denn in der That, behandelt man es mit Salpetersäure, so erzeugt es wieder Osmiumsäure; zersetzt man es durch verdünnte Säuren, so bildet es Osmiumoxyd, und löst man das letztere in Chlorwasserstoffsäure, so entsteht Osmiumbichlorid.

Das osmigsaure Kali kann, indem es auf das Ammoniaksalz einwirkt, ein wirkliches Amid bilden, welches beim Glühen reines Osmium liefert.

Endlich erlaube ich mir, die Aufmerksamkeit der Physiologen auf eine Betrachtung zu lenken, welche den Verbindungen neues Interesse verleihen kann.

Wenn es wahr ist, dass gewisse giftige Präparate, in schwachen Dosen angewandt, werthvolle Medicamente werden können, so würde es auch vielleicht wichtig sein, die Wirkungen, welche die Osmiumverbindungen auf den thierischen Organismus ausüben, zu prüfen; ich habe oft an mir selbst bestätigt gefunden, dass ihre Wirkung nicht übertrieben worden ist.

Ich glaube, dass osmigsaures Kali mit Vortheil angewandt werden kann, um den therapeutischen Nutzen der Osmiumverbindungen zu untersuchen.

LVI.
Ueber die Kieselsäureäther.

Von

Ebelmen.

(*Journal de Pharmacie et de Chimie*, *Oct.* 1844. *p.* 262.)

Die Einwirkung des absoluten Alkohols auf Chlorsilicium gestattete mir, zwei sehr bestimmte Verbindungen des Aethers mit Kieselsäure darzustellen; sie bilden sich unter folgenden Umständen.

Giesst man vorsichtig absoluten Alkohol zu Chlorsilicium, so entsteht eine sehr lebhafte Einwirkung, Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt sich in Menge und die Temperatur sinkt beträchtlich. Wenn das Gewicht des zugesetzten absoluten Alkohols das des Chlorsiliciums ein wenig übersteigt, so bemerkt man keine Gasentwickelung mehr und die Flüssigkeit erhitzt sich sehr bemerklich. Unterwirft man das Gemisch der Destillation, so geht anfangs eine gewisse Menge Chlorwasserstoffsäureäther über, worauf der grössere Theil der in der Retorte gebliebenen Flüssigkeit zwischen 160 u. 170° destillirt. Man setzt das zuerst Uebergegangene bei Seite und unterhält die Destillation, die erst bei ungefähr 300° beendigt ist. In der Retorte bleiben nur unbedeutende Mengen von Kieselsäure zurück.

Das zwischen 160 bis 170° erhaltene Product wurde wiederholt destillirt, bis sein Siedepunct zwischen 162 und 163° constant blieb. Ich erhielt so eine ungefärbte Flüssigkeit, von ätherartigem und durchdringendem Geruch, von starkem Pfeffergeschmack, deren specifisches Gewicht 0,932 ist. Wasser löst es nicht auf und zersetzt es nur sehr langsam unter Ausscheidung von Kieselsäure. Es reagirt völlig neutral gegen Lakmuspapier. Alkohol und Aether lösen es in jedem Verhältniss. Die alkoholischen Lösungen der Alkalien zersetzen es schnell und man kann durch Säuren die Kieselsäure als Gallerte abscheiden. Bringt man einige Tropfen in ein rothglühendes Platinschälchen, so verbrennen sie mit weisser Flamme, und mehlartige Kieselsäure bleibt zurück.

Die Analyse dieser Verbindung zeigt, dass der Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss wie im Aether darin

enthalten sind und dass die Kieselsäure eben so viel Sauerstoff enthält als die Base. Nimmt man daher mit Berzelius und den meisten Chemikern für das Aequivalent des Siliciums die Zahl 277,32, und für die Kieselsäure die Formel SiO_3 an, so würde man für den Aether die Formel

$$Si\,O_3\,3\,C_4\,H_{10}\,O$$

finden.

Nimmt man jedoch den dritten Theil der oben angeführten Zahl, d. i. 92,44 für das Aequivalent des Siliciums und Si O als Formel für die Kieselsäure an, wie es Dumas nach dem specifischen Gewicht der Dämpfe des Chlorsiliciums vorschlägt, so wird die Formel des Kieselsäureäthers der andrer zusammengesetzter Aether ähnlich und wird ausgedrückt durch

$$Si\,O\,C_4\,H_{10}\,O.$$

Das specifische Gewicht des Dampfes wurde gefunden zu 7,18. Die Berechnung gab 7,234, wenn man voraussetzt, dass Si O, $C_4\,H_{10}\,O$ ein Volumen Dampf vorstellt. Diese Art der Condensation ist bei den zusammengesetzten Aethern noch nicht gefunden worden.

Analysirt man das Product, welches zwischen 170 und 300° überdestillirt, so findet man, dass der Kohlenstoff und der Wasserstoff beständig in demselben Verhältniss wie im Aether bleiben, dass aber die Menge der Kieselsäure mit der Temperatur zunimmt. Die Flüssigkeit, welche bei einer Temperatur über 300° erhalten wird, ist farblos, besitzt einen schwachen Geruch und einen Geschmack, der sehr von dem des vorhergehenden Aethers verschieden ist. Das specifische Gewicht ist 1,035. Wasser und Alkalien wirken genau so auf diese Verbindung, wie auf den Aether $SiO\,C_4\,H_{10}\,O$, die Analyse führt zu der Formel

$$(SiO)_2\,C_4\,H_{10}\,O.$$

Die Kieselsäure bildet daher wenigstens zwei Aether, und diese Thatsache, bis jetzt alleinstehend in der Geschichte dieser Art von Verbindungen, verdient dem Bestehen von zahlreichen Metallsilicaten von verschiedener Sättigung, welche uns das Mineralreich darbietet, angereiht zu werden.

Die Bildung der zwei Aethylsilicate bei der Einwirkung von Alkohol auf Chlorsilicium lässt sich leicht nach folgenden zwei Formeln erklären:

$$Si\,Cl + C_4\,H_{12}\,O_2 = H\,Cl + SiO\,C_4\,H_{10}\,O.$$
$$(Si\,Cl)_2 + 2\,C_4H_{12}O_2 = C_2H_{10}Cl + H\,Cl + H\,O + (Si\,O)_2\,C_4H_{10}\,O.$$

Man bemerkt in der That, dass bei der Einwirkung von Alkohol auf Chlorsilicium sich nur dann Chlorwasserstoffsäure bilden kann, sobald Chlorsilicium im Ueberschuss ist, und nur wenn man die letzten Theile Alkohol zugesetzt hat, kann man Chlorwasserstoffäther erhalten. Nach diesen Formeln müsste man auf 535 Chlorsilicium (1 Aequivalent), 575 (1 Aequivalent) Alkohol anwenden müssen, und diess sind wirklich die angewandten Verhältnisse dieser zwei Körper.

Die Einwirkung des Alkohols auf das Chlorsilicium lässt hoffen, dass ähnliche Versuche mit den verschiedenen Alkoholen und den durch Wasser zersetzbaren flüchtigen Chloriden zu einer grossen Anzahl von Aethern mit den Mineralsäuren führen wird, deren Darstellung bis jetzt nicht gelang. Ich habe bereits die Einwirkung des Alkohols auf die Chloride des Titans, Zinnes, Phosphors, Arseniks und Schwefels versucht und habe mit mehreren dieser Körper interessante Reactionen erhalten, die ich fortfahre zu untersuchen und die ich später der Academie vorlegen werde.

LVII.

Darstellung der krystallisirten Essigsäure.

Von

Melsens.

(*Compt. rend.* *T. XIX.* *p.* 611.)

Nach Dr. Thomson erhält man ein saures essigsaures Kali, welches 6 Aequivalente Krystallwasser enthält*). Detmer**) hat die Bildung eines sauren essigsauren Kali's nachgewiesen, wenn man einen Chlorstrom in eine Auflösung von neutralem essigsaurem Kali leitet. Er giebt keine Analyse seines Salzes.

*) Liebig (Geiger), Handb. d. Chem. Th. II. 752. — Thoms. *Syst. of Chem.* *II.* 431. *Sec. ed.*

**) *Philos. Mag.* 1844. *Jan.* Dies. Journ. XXIV. S. 126.

Ich hatte 1839 eine andere Zusammensetzung für das saure Kalisalz gefunden wie Thomson, bemühte mich jedoch nicht weiter, das Salz desselben herzustellen, da ich fand, dass ich bei der Bestimmung des Kaliums in drei oder vier nach einander krystallisirten Salzpartien immer ungefähr 25 Proc. davon erhielt, während ein Salz mit 6 Aequivalenten Wasser weniger als 20 Proc. davon gegeben haben würde.

Das zweifach-essigsaure Kali, wie ich es durch Uebersättigung des essigsauren Kali's mit destillirter Essigsäure, Abdampfen und Krystallisation erhalten, scheint mir in mehr als einer Beziehung die Aufmerksamkeit der Chemiker zu verdienen. Es erscheint verschieden, je nach der Concentration, dem Grade der Säuerung und der Temperatur, bei der es sich absetzt. Man erhält es als prismatische Nadeln oder Blättchen, welche, zwischen Papier getrocknet, ein perlmutterähnliches Ansehen darbieten.

Wenn man das Salz langsam krystallisiren lässt, so scheidet es sich in Form langer abgeplatteter Prismen ab, welche nach einigen von H. de la Provostaye ausgeführten Messungen dem rechtwinklig-prismatischen Systeme anzugehören scheinen. Die Krystalle sind sehr biegsam, man kann sie aufrollen, sie spalten sich in jeder Richtung.

Der Luft ausgesetzt, zerfliessen sie; sie sind jedoch weniger zerfliesslich als die Krystalle des neutralen Salzes, oder das geschmolzene Salz.

Der wasserfreie Alkohol löst das Salz besser in der Hitze als in der Kälte; eine concentrirte heisse Auflösung erstarrt beim Erkalten fast zu einer Masse. Die Alkoholdämpfe sind sauer, wenn man das Salz in der Flüssigkeit erhitzt. Wenn man das Salz in einer trocknen Atmosphäre entwässert hat, kann man es im Vacuum bis auf 120° erhitzen; es verliert dann nicht mehr als 2 — 3 Tausendstel.

Bei 148° ungefähr schmilzt das Salz und verliert einige Spuren der Säure, ohne Zweifel durch die hygrometrische Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft veranlasst; beim Erkalten erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Es kocht erst bei 200°, aber im Maasse, dass es krystallisirbare Essigsäure verliert, steigt sein Siedepunct bis auf 300°, bei welcher Temperatur das neutrale Acetat, welches in der Retorte schmilzt, sich zerlegt.

Das Salz wird durch die rohe Formel

$$C_8 \begin{matrix} H_7 \\ K \end{matrix} O_8,$$

oder

$$C_4 \begin{matrix} H_3 \\ K \end{matrix} O_4 + C_4 H_4 O_4 \text{ dargestellt.}$$

0,970 Gr. saures essigsaures Kali im trocknen Vacuum mit einem Gemenge von Kupfer- und Antimonoxyd gaben:

0,379 Gr. Wasser = 4,35 Proc. H,
1,052 Gr. Kohlensäure = 29,6 Proc. C.

0,633 desselben Salzes gaben 0,348 schwefelsaures Kali, oder 24,8 Proc. K.

1,119 Gr. des sauren Kalisalzes, bei 120° im luftleeren Raume getrocknet, eben so wie das vorhergehende analysirt, gaben:

0,441 Gr. Wasser = 4,4 Proc. H,
1,223 Gr. Kohlensäure = 29,9 Proc. C.

0,925 desselben Salzes gaben 0,519 schwefelsaures Kali = 25,2 Proc. K.

		Berechnet.	Gefunden.	
C_8	= 48	30,3	29,6	29,9
H_7	= 7	4,4	4,3	4,4
K	= 39,25	24,8	24,8	25,2
O_8	= 64	40,5		
	158,25	100,0.		

Die Formel, welche ich gegeben habe, wird durch die Zerlegung bestätigt, die das Salz in der Hitze erleidet; es war jedoch auch wichtig, die Analyse der rohen Säure anzustellen, welche durch Zersetzung des Bi-Acetats erhalten war.

1,056 Gr. der rohen Säure, zwischen 250 und 280° aufgefangen, gaben:

0,641 Gr. Wasser = 6,7 Proc. H.
1,545 Gr. Kohlensäure = 39,9 Proc. C.

Diese Zahlen entsprechen der Berechnung:

C_4	= 24	40,0	39,9
H_4	= 4	6,7	6,7
O_4	= 32	53,3	
	60	100,0.	

Dieses Mittel, die Essigsäure sich in reinem Zustande zu verschaffen, wird ohne Zweifel in den Laboratorien das ältere Verfahren verdrängen. Es liefert ungefähr den dritten Theil des angewandten sauren essigsauren Kali's.

Dieses Fabricationsverfahren könnte mit einigen Modificationen, welche die Bereitung des Bi-Acetats vortheilhaft machen, ein Industriezweig werden.

Wenn man in der That einen Ueberschuss von Essigsäure, welche nicht zu verdünnt ist, über neutralem essigsaurem Kali abdestillirt, so bindet sich ein Theil der Säure an das Kali, während der andere, verdünnter geworden, überdestillirt; aber im Maasse, dass man erhitzt, wird die übergehende Säure concentrirter und endlich erhält man reine krystallisirte Essigsäure, wenn man Vorsicht anwendet, nicht eine Temperatur von 300° zu überschreiten, bei der die Säure, welche übergeht, eine leichte Rosa-Farbe annimmt und bald nach Empyreuma und Aceton riecht, was jedoch leicht zu vermeiden ist.

Hier die Analyse einer derartigen Säure; ich habe mich darauf beschränkt, sie durch einfache Destillation zu reinigen, indem ich die ersten und letzten Portionen bei Seite setzte.

1,984 Gr. der Säure, gegen 119° kochend, gaben:

1,198 Gr. Wasser = 6,7 Proc. H,
2,880 Gr. Kohlensäure = 39,6 Proc. C.

Diese Zahlen entsprechen vollständig der Formel des ersten Hydrats der Säure.

Wahrscheinlich wird die Industrie einst von diesen Thatsachen Nutzen ziehen.

In einer Holzessig-Fabrik, welche Säuren zu verschiedenen Concentrationsgraden debitirt, könnte ein Apparat aufgestellt werden, um die Säure über essigsaurem Kali zu destilliren, ohne jemals das Salz zu zerstören. Mit Hülfe richtig gewählter Verhältnisse zwischen verdünnter Säure und essigsaurem Kali würde man verschieden verdünnten Essig erhalten, und ungefähr $\frac{1}{3}$ (37,9 Proc.) an Gewicht des angewandten neutralen essigsauren Kali's von krystallisirbarer Säure.

Wahrscheinlich würde sich die Consumtion des Eisessigs vermehren, wenn der commercielle Preis sich wesentlich verminderte. Derselbe bildet ein vortreffliches Mittel, wenn es sich *darum handelt*, Harze von Wachsarten und fetten Stoffen zu tren-

nen. Es giebt indessen eine Grenze der Verdünnung der Säure, welche man bei dieser Fabrication anwenden dürfte; sie ist auf folgenden Versuch gegründet. Wenn man einen Strom von Wasserdämpfen in das saure essigsaure Kali einleitet, so wird die Essigsäure, welche das Wasser des neutralen essigsauren Kali's austreibt, seinerseits durch das Wasser verdrängt, wenn dieses sich im Ueberschuss befindet.

LVIII.

Ueber die Dichtigkeit der Dämpfe der Essigsäure, Ameisensäure und Schwefelsäure.

Von

A. Bineau.

(*Compt. rend. T. XIX. p.* 767.)

Die Resultate, welche Herr Dumas über die Dichtigkeit des Dampfes der Essigsäure erhalten hat, befinden sich im 5. Bde. seines *Traité de Chimie appliquée aux arts*, *pag.* 146. Ihre Besonderheit leitete Herrn Dumas zu einer Annahme, welche man in seinem Werke erwähnt findet, aber die er, durch das Experiment geprüft, nicht bestätigt fand*). Dieser Gelehrte forderte

---

*) Am angeführten Orte heisst es: In mehreren Versuchen in Beziehung auf die Dichtigkeit des Dampfes der krystallisirten und bei 120 Grad kochenden Essigsäure habe ich stets gefunden, dass sie 2,7 oder 2,8 sei; diess lässt sich nicht anders erklären, als auf folgende Weise. Im Allgemeinen bildet ein Atom einer wässerigen Säure vier Dampf-Volumina, und wenn sich jedes Volumen Wasserdampf verbindet, so erhält man die oben angegebene Zahl; man hat also

$$\begin{array}{lrl}
4 \text{ Vol. Kohle} & = & 3{,}372 \\
8 \text{ Vol. Wasserstoff} & = & 0{,}550 \\
4 \text{ Vol. Sauerstoff} & = & 4{,}410 \\
\hline
 & & \dfrac{8{,}332}{4} = 2{,}08 \\
1 \text{ Vol. Wasserdampf} & & \quad\;\; = 0{,}62 \\
\hline
 & & 2{,}70 \text{ Dichtigkeit des wässerigen Essigsäuredampfes.}
\end{array}$$

mich selbst auf, neue Versuche über die Essigsäure anzustellen und zu sehen, ob nicht analoge Erscheinungen stattfänden wie die, welche mir die wässrige Chlorwasserstoffsäure bei der Bestimmung ihrer Dampfdichte gegeben hat. Die Methoden von Gay-Lussac und von Dumas, nach einander angewandt, gaben mir gleiche Resultate für Dampf der concentrirten Essigsäure.

Hier die Resultate beider Versuche.

I.	Gewicht der Säure im Kügelchen	0,306 Gr.
	Vol. des Dampfes	143,5 CbC.
	Temperatur	129°
	Barometerstand	757 Mm.
	Niveau-Differenz des Quecksilbers	124 Mm.

Nach dem Erkalten des Apparats und Entfernung des Chlorcalciums, welches die Glocke umgab, brachte ich in diese destillirtes Wasser; ich stürzte sie mit Vorsicht, nachdem sie durch eine matte Glasplatte geschlossen war, um und prüfte die saure Flüssigkeit mit einer alkalischen Probe-Flüssigkeit; sie zeigte 0,295Gr. concentrirte Essigsäure.

	Dichtigkeit durch directe Wägung	2,88
	Dichtigkeit nach der Acidimetrie	2,78.
II.	Leerer Ballon	139,783 Gr.
	Temperatur des Bades	132°
	Barometerstand	757 Mm.
	Gewichtsüberschuss des Ballons	0,717 Gr.
	Temperatur der Wage	15°
	Barometerstand während der Wägung	750 Mm.
	Volumen des Ballons	550 CbC.
	Dampfdichte	2,86.

Die Säure war in grossem Ueberschuss in den Ballon gebracht, die Wärme stieg fortwährend, so dass keine bemerkenswerthe Luftmenge darin zurückgeblieben sein konnte. Bevor der Inhalt des Gefässes untersucht wurde, nahm ich einen Theil der darin enthaltenen Flüssigkeit und untersuchte ihre Saturations-Capacität und verdampfte einen anderen Theil zur Trockne. Jene wurde fast genau wie die der ursprünglichen Substanz gefunden; der Rückstand der Verdampfung betrug nur $\frac{1}{200}$.

Aus allem diesen und vorzüglich einer Analyse, welche *Herr* Dumas mit einer Flüssigkeit von einem solchen Versuche

angestellt hat, ergiebt sich, dass die Dichtigkeit der concentrirten Essigsäure $C_4 H_8 O_4$ gleich 2,76 ist, oder ihr Dampfvolumen auf $\frac{1}{3}$ condensirt.

Ameisensäure.

Ameisensaures Bleioxyd, durch wiederholte Krystallisation und Waschen mit Alkohol gereinigt, darauf mit Sorgfalt getrocknet, wurde in einer tubulirten Retorte durch einen Strom von trocknem Schwefelwasserstoffgas, dem ein Kohlensäurestrom folgte, zerlegt. Die Destillation wurde in einem Chlorcalciumbade vorgenommen und die ersten, nach Schwefelwasserstoff etwas riechenden Portionen bei Seite gesetzt. Das erhaltene Product diente zu folgenden Versuchen.

I.	Ameisensäure, in dem Glaskügelchen enthalten		0,230
	Dampfvolumen		146 CbC.
	Temperatur		111°
	Niveau-Differenz		135 Mm.
	Barometerstand		743 Mm.
	Dampfdichte		2,125.
II.	Ameisensäure		0,379 Gr.
	Dampfvolumen	225 CbC.	226 CbC.
	Temperatur	115°	118°
	Niveau-Differenz	96 Mm.	96 Mm.
	Barometerstand	751 Mm.	751 Mm.
	Dampfdichte	2,13	2,14.

Nach der Saturation waren angewandt 376 Gr. Ameisensäure, die Dichtigkeit der Formel $\frac{C_2 H_4 O_4}{3}$ würde sein 2,12, es ist also dieselbe Condensation wie bei der Essigsäure.

Schwefelsäure).*

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der concentrirten Schwefelsäure zeigte eine unerwartete Uebereinstimmung mit den

*) Bei der Untersuchung über das specifische Gewicht der Dämpfe der wasserhaltigen Schwefelsäure fand Mitscherlich (Pogg. Ann. XXIX. 221) die Schwierigkeit, dass jedes Glas von den Dämpfen derselben angegriffen und zersetzt war; da, wo die Schwefelsäure durch die enge Röhre entweicht, war das Glas ganz krystallinisch geworden, wie Réaumur'sches Porcellan.
Die Red.

beiden vorigen Substanzen. Sie wurde ausgeführt in Ballons mit ausgezogener Spitze, die im Metallbade erhitzt wurden.

I. Offner Ballon (17 Gr. Säure wurden eingefüllt)	86,907
Dampfüberschuss	0,047
Temperatur der Wage	21°
Barometerstand	747 Mm.
zurückgebliebene Luft	9 CbC.
Volumen des Ballons	572 CbC.

Die Temperatur des Dampfes wurde durch Röhren bestimmt, welche sich neben dem Ballon befanden, an der einen Seite ausgezogen waren und in demselben Augenblick mit dem Ballon geschlossen wurden.

Sie wurden sodann unter Quecksilber geöffnet, einmal gewogen mit dem Quecksilber, welches eindrang, sodann voll von Quecksilber, und endlich leer.

Volumen der Röhren, durch das Quecksilber, welches sie erfüllte, dem Gewichte nach bestimmt	87,45 CbC.	85,1 CbC.
Volumen der zurückgebliebenen Luft bei 21° u. 747 Mm.	41,6	40,7
Verhältniss der Volumina, entsprechend 343°	2,090	2,088
Dampfdichte	2,28.	

II. Offner Ballon (8 Gr. Säure wurden eingebracht)	105,525 Gr.
Dampfüberschuss	0,005
Temperatur	21°
Barometerstand	749 Mm.
zurückgebliebene Luft	Spur
Volumen	544 CbC.
Ausdehnung der Luft im Thermometer	2,167
Gewicht der Schwefelsäure, durch Acidimetrie gefunden	0,642
Dampfdichte durch Wägung	2,18
- - durch Acidimetrie	2,15.

Die geringe Differenz beider Zahlen zeigt, dass die Schwefelsäure nur eine geringe Einwirkung auf das Glas ausgeübt hat. Die Dichtigkeit entspricht dem Drittel des Aequivalents, oder mit

anderen Worten, berechnet nach der Annahme, dass zwischen der Säure und dem Wasser eine Condensation von 4 zu 3 stattfände, so würde diese sein 2,16.

Wir haben also hier drei einfach-gewässerte Säuren (*monohydrate*), bei welchen das specifische Gewicht des Dampfes, verglichen mit dem Aequivalent, ein unerwartetes Verhältniss darbietet, während die Benzoësäure und Camphersäure das gewöhnliche Verhältniss zeigen, nach welchem nämlich die Formel des Aequivalents 4 Volumina des Dampfes darstellen.

LIX.

Ueber die Dichtigkeit des Essigsäuredampfes bei verschiedenen Temperaturen.

Von

A. Cahours.

(*Compt. rend. T. XIX. p.* 771.)

Die Versuche, von denen ich sprechen will, sind theils mit Essigsäure angestellt, welche Herr Melsens mir bereitet hatte, theils mit krystallisirter Säure aus der Fabrik von Choisy, die ich selbst mit vieler Sorgfalt reinigte.

Die Dichtigkeit des Dampfes, zwischen 150 und 155° genommen, gab folgende Resultate.

Lufttemperatur	12°
Dampftemperatur	152°
Inhalt des Ballons	292°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,303 Gr.
Barometer	762 Mm.

Daraus folgt für das Gewicht eines Litre 3,54 Gr. und 2,72 für die gesuchte Dampfdichte; diess sind dieselben Zahlen, welche Dumas fand.

4 Volumina Kohlenstoff	3,368
8 Vol. Wasserstoff	0,552
4 Vol. Sauerstoff	4,424
	8,344

$$\frac{8,344}{3} = 2,781.$$

Herr **Melsens** hatte gefunden, dass die krystallisirte Essigsäure, die aus Holzessig bereitet war, eine Substanz zurückhält, welche der Buttersäure analog ist; vielleicht konnte sie im Ballon sich concentrirt und das Gewicht des Dampfes vergrössert haben. Herr **Dumas** stellte indessen eine Analyse der im Ballon zurückgebliebenen Säure an und fand sie der Essigsäure identisch zusammengesetzt.

Bei 145° zeigte der Dampf die Dichtigkeit 2,75.

Es ist daher erwiesen, dass in bestimmten Grenzen der Temperatur die Essigsäure nur 3 Dampfvolumina giebt. Ich glaubte, dass diese Anomalie sich nur zeigen würde bei einer der Siedehitze sehr nahen Temperatur.

Wenn man den Dampf bei 100 oder 110° über dem Siedepuncte bestimmt, so findet man eine Zahl, welche sich eben so verhält wie die übrigen flüchtigen Säuren mit einem Aequivalent Wasser.

Lufttemperatur	15°
Dampftemperatur	219°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,087 Gr.
Capacität	248 CbC.
Barometer	757 Mm.

Ein Litre Dampf = 2,830
Dampfdichtigkeit 2,17.

Die Säure war durch Hrn. **Melsens** bereitet.

Eine zweite Säure, aus der Fabrik von Choisy, welche ich sorgfältig gereinigt hatte, gab:

Lufttemperatur	14°
Dampftemperatur	231°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,098 Gr.
Volumen des Ballons	340 CbC.
Barometerstand	756 Mm.
das Litre Dampf wiegt	2,76
Dampfdichtigkeit	2,12.

Diese Zahlen entsprechen vollständig 4 Vol. Dampf; in der *That giebt* die Berechnung:

4 Vol. Kohlenstoff	=	3,368
8 Vol. Wasserstoff	=	0,552
4 Vol. Sauerstoff	=	4,424
		8,344

$$\frac{8,344}{4} = 2,09.$$

Man sieht, dass die Anomalie, welche die Essigsäure darbietet, vollständig verschwindet, wenn man sie bei einer hinreichend hohen Temperatur erhält. Bei den Temperaturen, wo ich experimentirte, erlitt die Säure keine Veränderungen, entfärbte sich nicht einmal. Es bleibt noch übrig, zu untersuchen, welche Dichtigkeit der Dampf bei einer Temperatur giebt, welche seinem Siedepunct sehr nahe liegt; möglich, dass ein Aequivalent hierbei nur 2 Dampfvolumina giebt.

LX.

Ueber Catechusäure.

Von

John Thomas Cooper.

(*Philos. Mag. and Journ. of Science, Vol.* 24. *No.* 162. *July* 1844. *p.* 500.)

Als ich vor einiger Zeit ersucht wurde, eine Gerberei zu besichtigen, deren hauptsächlichstes Gerbmittel Catechu war, wurde meine Aufmerksamkeit auf eine weissliche Substanz gerichtet, welche auf der äusseren Fläche des Leders nach Vollendung des Gerbprocesses erscheint; der gleichförmige Ueberzug dieser Substanz über die ganze Oberfläche wird von den Eigenthümern als ein Beweis der Vollkommenheit des Gerbens angesehen, welches gewöhnlich in ungefähr vierzehn Tagen vollendet ist. Die gerbende Flüssigkeit wird durch Anfertigung einer unvollkommenen Auflösung von Catechu in warmem Wasser oder in einer Flüssigkeit, der bereits durch eine frühere Operation der Gerbstoff theilweise entzogen worden ist, dargestellt; die enthaarten Häute werden im gewöhnlichen Zustande zu wasserdichten Säcken zugenäht, welche mit der auf oben beschriebene Art dargestellten gerbenden Flüssigkeit vollständig gefüllt wer-

den; sie werden hierauf auf Böden gebracht und ein- oder zweimal des Tages in jede mögliche Lage gestellt, um die Häute so gleichförmig als möglich der Einwirkung und dem Drucke der gerbenden Flüssigkeit auszusetzen. Je weiter der Gerbprocess vorwärts schreitet, desto stärker erscheint die weisse Substanz, bis sie zuletzt die ganze Oberfläche des Leders bedeckt und bisweilen beträchtliche Lagen da bildet. In diesem Zustande ist sie jedoch mit vielen Verunreinigungen gemengt und nach wiederholten Versuchen, sie in einem für die Untersuchung genügenden Zustande zu erhalten, fand ich folgende einfache Methode für den beabsichtigten Zweck sehr gut. Die Substanz, so wie sie durch Abschaben vom Leder erhalten worden war, wird auf ein Filter von Leinwand gethan und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis es ziemlich farblos durchläuft; auf diese Weise wird Gerbstoff, Schleim, Extractivstoff und eine eigenthümliche Substanz, die ich noch nicht weiter untersucht habe, ausgezogen; die auf dem Filter zurückbleibende Masse wird hierauf mit heissem Wasser behandelt, indem man sie entweder auf dem Filter wäscht, oder besser, indem man sie in einem Kessel mit der dreifachen Menge Wasser bis nahe zum Siedepuncte erhitzt. Wenn die erhaltene braungefärbte Flüssigkeit noch heiss in ein gewärmtes Gefäss filtrirt wird, so wird die Substanz, welche die Eigenschaften der Catechusäure, des Catechins oder der Tanningensäure besitzt, beim Erkalten niedergeschlagen, jedoch fand ich, dass die völlige Ausscheidung erst einige Stunden nach der Erkaltung geschieht, daher man sie nach Verlauf von etwa vier und zwanzig Stunden auf ein Filter schütten und mit kaltem Wasser, in welchem sie fast unlöslich ist, waschen kann, bis dieses völlig oder wenigstens ziemlich farblos durchgeht; hierauf wird sie bei mässiger Wärme langsam getrocknet. Auf diese Art ist diese hier der *Society* vorgelegte Substanz dargestellt, welche bei näherer Prüfung die für das Catechin, die Catechusäure oder Tanningensäure angegebenen Eigenschaften besitzt; sie ist nämlich eine weisse Substanz mit leichtem Anflug von Röthlich-braun, von glänzendem oder schimmerndem Ansehen, wenn sie in Wasser suspendirt ist, fühlt sich trocken fast wie Thonerde an, ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber in grosser Menge leicht in warmem Wasser auf, indem sie eine braune Flüssigkeit von grösserer oder geringerer Intensität bildet, je nach der gelösten

ge; sie ist sehr leicht auflöslich in Alkohol und Aether, so wie
en schwächsten alkalischen Flüssigkeiten, wobei sie ohne
rendung von Wärme braune Verbindungen liefert; erhitzt
sie jedoch, so werden sie dunkelbraun oder beinahe schwarz,
:hes von der Absorption von Sauerstoff aus der atmosphäri-
:n Luft und ihrer Umwandlung in die sogenannte Japonsäure
ührt, welche bei vorsichtiger Anwendung von Wärme zu
r harzig aussehenden Substanz schmilzt, jedoch, über ihren
nelzpunct hinaus erhitzt, schwarz wird und endlich eine sehr
vere Kohle hinterlässt.

Wenn es wünschenswerth scheint, eine organische Analyse
er Substanz anzustellen, so würde es wahrscheinlich erfor-
ich sein, eine nochmalige Reinigung derselben vorzu-
nen; durch das von Svanberg vorgeschlagene Verfahren,
Bleisalz damit darzustellen und dieses in der Wärme durch
vefelwasserstoff zu zersetzen, können vielleicht Andere gute
ıltate erhalten, ich bekenne jedoch, dass ich keinen Erfolg
э.

Catechu.

12,3	Wasser,
62,8	Gerbstoff,
8,2	Extractiv- oder Farbstoff,
2,0	harzige Substanz,
8,5	Schleim oder Gummi,
4,4	unlösliche Substanz,
98,2.	

Catechu.

12,8		Wasser,
47,7	41,5	Gerbstoff,
	6,2	veränderter Gerbstoff,
9,2		Extractiv- oder Farbstoff,
13,6		Gummi oder Schleim,
6,8		Harz,
9,4		unlösliche Substanz,
99,5.		

LXI.

Ueber eine neue Methode für die Analyse des Blutes und über die chemische Constitution der Blutkörperchen.

Von

Figuier.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* Août 1844. p. 503.)

Die schönen Untersuchungen von Andral und Gavarret über die Veränderungen der Zusammensetzung des Blutes durch Krankheit, haben eine Menge Thatsachen ausser Zweifel gesetzt, welche sicherlich eins der erfolgreichsten Resultate über die Anwendung der chemischen Analyse auf das Studium des Lebensprocesses darbieten.

Ich glaube, dass diese Thatsachen zu einer grösseren Ausdehnung gelangen werden, sobald die Blutanalyse leichter und öfterer ausgeführt werden kann. Ich hoffe daher, dass man gern eine neue Methode für die Analyse dieser Flüssigkeit annehmen wird, welche mit einer grossen Genauigkeit eine leichte Ausführbarkeit verbindet.

Das Princip dieser neuen Methode der Analyse beruht auf einer von Berzelius vor mehreren Jahren gemachten Beobachtung. Dieser Chemiker fand, dass, wenn man eine Lösung eines neutralen Salzes, z. B. von schwefelsaurem Natron, Seesalz oder Zucker, zu Blut setzt, welches durch Schlagen vom Fibrin befreit ist, man einen grossen Theil von Blutkörperchen auf dem Filter erhalten kann; während das fibrinfreie Blut, unter den gewöhnlichen Bedingungen auf das Filter gebracht, durch das Papier mit allen seinen Blutkörperchen geht. Mir ist es nach vielen Versuchen gelungen, diese sonderbare Wirkung so zu bestimmen, dass sie zur genauen Analyse des Blutes angewandt werden kann. So fand ich, dass, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Natron von 16 bis 18 Grad nach Beaumé anwendet und auf ein Volumen Blut 2 Volum. der Salzlösung nimmt, alle Blutkörperchen auf dem Filter zurückbleiben. Wenn man in der That unter dem Mikroskope die durchgelaufene Flüssigkeit betrachtet, so bemerkt man kaum fünf oder sechs Kügelchen, welche durch das Papier gegangen sind, während die auf dem

Filter gebliebene Lage das Sehfeld des Instruments mit zusammengedrückten Blutkörperchen anfüllt, die nur sehr kleine Zwischenräume zwischen sich lassen.

Hierauf zerfällt die Analyse in folgende, sehr einfache Operationen.

Das Fibrin erhält man durch Schlagen. Das Gewicht der Blutkörperchen wird durch Aufsammeln derselben auf ein Filter mit Hülfe der Salzlösung erhalten; das des Albumins findet man durch Coaguliren der filtrirten Flüssigkeit durch Wärme. Die Menge des Wassers endlich wird durch Abdampfen einer kleinen, dem Gewichte nach bekannten Portion bestimmt. Die Salze werden durch die Differenz gefunden.

Man sieht leicht die Vortheile einer Methode ein, welche gestattet, alle Bestandtheile des Blutes zu isoliren und direct zu wägen. Diese Vortheile treten noch schärfer hervor, wenn man sie mit der bis jetzt angewandten Methode für die Blutanalyse vergleicht.

Nach diesem von Dumas angeführten Verfahren wird die Analyse theils mit coagulirtem Blute, theils mit durch Schlagen vom Fibrin befreitem Blute angestellt. Folgende Operationen müssen daher ausgeführt werden:

1) Man theilt das Blut vom Aderlass in zwei Theile; aber da zufolge der Absorption von Wasser durch die Venen, selbst während des Blutlaufes, die Menge des Wassers in den ersten Portionen geringer als in den letzten ist, so muss man ein eigenes Verfahren anwenden, um das Blut zu sammeln.

Man nimmt zwei Gefässe von gleichem Inhalt, der ungefähr 180 Grammen Wasser betragen kann; man bezeichnet durch einen Strich auf jedem Gefässe zwei ganz gleiche Mengen. Während des Aderlassens lässt man in das eine Gefäss, welches ich *A* nennen will, das erste und letzte Viertel des Blutes laufen; in dem zweiten Gefässe *B* fängt man das zweite und dritte Viertel auf.

Beide Hälften des aufgesammelten Blutes haben augenscheinlich in Bezug auf das Wasser gleiche Zusammensetzung, welchen Einfluss dasselbe auch auf die Dauer des Aderlasses haben möge.

2) Die Flüssigkeit im Gefässe *B* wird geschlagen, um das Fibrin abzuscheiden, welches nach dem Trocknen gewogen wird.

3) Das Blut im Gefässe *A* giebt, stehen gelassen, einen Kuchen, den man sammelt und noch feucht wiegt.

4) Dieser Blutkuchen wird zur Trockniss abgedampft und der Rückstand gewogen.

5) Das durch Gerinnen des Blutes erhaltene Serum wird zur Trockniss abgedampft und gewogen.

6) Dieser gewogene Rückstand wird in einem Tiegel verbrannt und so das Gewicht der Asche bestimmt.

Die Zusammensetzung des untersuchten Blutes erhält man demnach auf folgende Art.

Das Fibrin erhält man direct durch Schlagen des Blutes.

Das Gewicht des Wassers findet man durch Abziehen des Gesammtgewichts der trocknen Serum- und Blutkuchenrückstände von dem Gesammtgewicht des flüssigen Serums und des feuchten Blutkuchens.

Das Gewicht der Blutkörperchen wird dadurch gefunden, dass vom Gewicht des trocknen Blutkuchens die bereits gefundene Menge Fibrin abgezogen wird. Man darf nicht vergessen, dass der getrocknete Blutkuchen die festen Bestandtheile des enthaltenen Serums zurückhält, auf welche Rücksicht genommen werden muss. Man kann daher ohne bemerkbaren Fehler annehmen, dass das Wasser, welches den Blutkuchen durchdringt, Serum sei, und dann zieht man vom Gewicht des trocknen Blutkuchens die Menge der festen Bestandtheile ab, welche das eingeschlossene Serum enthält; diess ist sehr leicht, da man bereits weiss, wie viel Rückstand ein bekanntes Gewicht Serum hinterlässt.

Das Albumin im Serum wird bestimmt durch die Differenz der Gewichte des trocknen Serums und der Asche, welche dieser Rückstand beim Verbrennen in dem Tiegel hinterlässt. Es wird hierbei, ohne sich übrigens viel von der Wahrheit zu entfernen, vorausgesetzt, dass das Albumin die einzige organische Substanz des Serums sei.

Die Salze werden direct durch Verbrennen erhalten. Diess ist das Verfahren von Dumas, welches, wie man sieht, langwierige und ziemlich zahlreiche Operationen erfordert. Trotzdem hat es Andral und Gavarret gedient, um die Wissenschaft mit den bekannten schönen Resultaten zu bereichern. Uebrigens werde ich mich nicht dabei aufhalten, den wahren Werth der *etwaigen* Irrthümer, welchen diese Methode ausgesetzt ist, zu

untersuchen. Diejenigen, welche sich damit beschäftigt haben, vergassen unstreitig, dass die Analyse der complexen Verbindungen des Organismus nicht auf die Schärfe unserer Mineralanalysen Anspruch machen kann.

Was indess den Werth dieser beiden Methoden der Analyse anlangt, so glaube ich, reicht es hin, um die Vorzüge der eben in Vorschlag gebrachten darzuthun, zu erwähnen, dass durch Isolirung aller Bestandtheile des Blutes und directe Wägung derselben jeder Irrthum beseitigt scheint. Man wird mir nur erlauben, hinzuzufügen, dass sie noch zwei besondere Vortheile gewährt: Der erste, dass sie nur sehr kurze Zeit und sehr einfache Operationen erfordert; der zweite und der wichtigste, dass sie gestattet, mit einer sehr kleinen Quantität Blut zu arbeiten. So wird man sehen, dass 80 bis 90 Grm. Blut die passendste Quantität sind, um das Verhältniss der Blutkörperchen, des Albumins und des Wassers zu bestimmen. Da ferner die Krankheiten, in welchen die chemische Kenntniss des Blutes das meiste Interesse bietet, gerade diejenigen sind, in welchen die Kranken am wenigsten Blut haben (Phthisis, Schwindsucht, Scorbut, Bleichsucht, Krebsschäden und organische Verbildungen), so begreift man, dass dieser Umstand einen ziemlich hohen Grad von Interesse bietet.

Die für die Analyse erforderliche geringe Quantität Blut wird jedoch in Zukunft gestatten, dasselbe einer andern Prüfungsweise zu unterwerfen und zu untersuchen, ob die chemischen Veränderungen, welche unter dem Einflusse der Krankheiten in dieser Flüssigkeit stattfinden, sich nicht auf die Erscheinung neuer Substanzen, oder auch auf eine von Natur in seinen gewöhnlichen Bestandtheilen erfolgende Veränderung zurückführen lassen. Man weiss, dass durch das bis jetzt verfolgte Verfahren diese Untersuchung nicht möglich ist, da die ganze Menge des Blutes eines Aderlasses zu einer Analyse verbraucht wird.

Hier folgen einige nothwendige Details für die Ausführung dieses Verfahrens.

Das durch den Aderlass erhaltene Blut wird beim Austritt aus der Vene geschlagen, wie bei dem Verfahren von Dumas. Das Fibrin scheidet sich aus und hängt sich sogleich an den Stab an. Man filtrirt die Flüssigkeit durch feine dichte Leinwand, um den Theil des Fibrins abzuscheiden, welcher nicht am Stabe hängen

geblieben ist. Dieses Fibrin wird in einem Strom Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen, nachdem man es, wenn man will, mit Aether behandelt hat, um Fett auszuziehen.

Nimmt man das ganze Gewicht des Blutes des Aderlasses, welches diese Quantität Fibrin gegeben hat, so findet man das Verhältniss des Fibrins zu den anderen Bestandtheilen des Blutes.

Man nimmt hierauf nur 80—90 Grm. des vom Fibrin befreiten Blutes, verdünnt es mit einem, ungefähr dem doppelten Volumen einer Lösung von schwefelsaurem Natron, die 16 bis 18° B. zeigt, und bringt es auf ein vorher gewogenes und mit einer Salzlösung angefeuchtetes Filter; bei diesen Vorsichtsmaassregeln filtrirt das Serum ziemlich schnell und mit gelblicher Farbe.

Es versteht sich, dass, um von den auf dem Filter gebliebenen Kügelchen die Lösung von schwefelsaurem Natron, womit sie imprägnirt sind, zu entfernen, man nicht einfach aussüssen kann, denn diess würde einen Theil der Blutkörperchen auflösen und die Flüssigkeit würde roth wie Blut durchgehen. Aber eine den Blutkörperchen eigenthümliche Eigenschaft lässt diese Schwierigkeit glücklicherweise besiegen. Wenn man sie bis auf 90° erhitzt, so coaguliren die Blutkörperchen, wie diess schon Berzelius gesehen, völlig, und die ganze Masse gerinnt, fast ohne dem Wasser eine organische Substanz abzugeben. Man hat daher nur das Filter in eine Schale zu bringen, welche kochendes Wasser enthält, und wiederholt diess zwei- bis dreimal. Das schwefelsaure Natron wird gelöst und das Wasser nimmt beinahe nichts von den Blutkörperchen auf, denn die Flüssigkeit ist fast farblos und enthält keinen organischen Stoff, welcher durch Gerbstoff oder ätzendes Sublimat nachzuweisen wäre.

Um das Albumin von dem filtrirten Serum zu trennen, braucht man es nur in einer Schale zum Kochen zu bringen; das Albumin coagulirt, man sammelt es in einem kleinen Säckchen von feiner Leinwand, wäscht es aus und wiegt es, nachdem man es bei 100° getrocknet hat.

Um endlich die Quantität des im Blute enthaltenen Wassers zu bestimmen, nimmt man davon 20—25 Grm., welche man auf dem Wasserbade bis zur Trockne eindampft.

Das Gewicht des Rückstandes zeigt das Verhältniss des Wassers und der festen Bestandtheile an.

Die löslichen Salze des Serums werden durch die Differenz des Gewichts des angewandten Blutes und der Summe vom Albumin, vom Wasser, vom Fibrin und den direct bestimmten Blutkörperchen gefunden.

Hier folgt das Beispiel von einer dieser Analysen, um die Gewichtsverhältnisse der wägbaren Substanzen anzugeben. (Das Blut wurde von einer Kranken aus der Charité genommen.)

Das geschlagene Blut gab auf 220 Grm., dem Gewichte des Aderlasses, 0,87 Fibrin. Andrerseits gaben 80 Grammen dieses Blutes durch die Filtration mit schwefelsaurem Natron 10,45 Blutkörperchen.

Das filtrirte Serum gab beim Erhitzen ein Coagulum von Albumin, 4,05 schwer.

Da 30,7 von dem zur Trockniss eingedampften Blute 6,05 Rückstand liessen, so sieht man, dass das analysirte Blut enthält:

Wasser	802,9
Blutkörperchen	130,6
Fibrin	3,9
Albumin	50,6
Salze	12,0
	1000,0.

Die vorstehenden Beobachtungen wurden bei Gelegenheit einiger Versuche über die chemische Constitution der Blutkörperchen gemacht, wovon ich schliesslich etwas erwähnen will.

Man weiss, dass die Ansichten über die chemische Natur der Blutkörperchen getheilt sind. Mehrere Chemiker nehmen die Ansicht von Berzelius an, welcher das Blutkörperchen als einen chemisch-homogenen Stoff ansieht, welcher das Hämatosin oder den Farbstoff des Blutes darstellt. Die mikroskopische Untersuchung hat andere Beobachter veranlasst, das Blutkörperchen der Säug- und andrer Wirbelthiere als aus einem äusseren Ringe, oder auch aus einem Centralkern, welcher in seiner Zusammensetzung sich von dem Farbstoffe unterscheidet, gebildet anzusehen.

Ich glaube beweisen zu können, dass in den Blutkörperchen drei wohl unterschiedene Stoffe bestehen: 1) der Farbstoff oder das Hämatosin, 2) das Albumin und 3) eine geringe Quantität

Fibrin, welches ohne Zweifel dem von einigen Physiologen angenommenen Centralkern angehört.

1) In der That, wenn man die auf dem Filter mit Hülfe von schwefelsaurem Natron getrennten Blutkörperchen kalt oder heiss mit ammoniakhaltigem Alkohol behandelt, so löst man sehr leicht den Farbstoff des Blutes, welcher ein braunes Coagulum hinterlässt.

Diess ist sogar ein sehr einfaches Verfahren, um ohne irgend eine Veränderung den Farbstoff des Blutes zu erlangen. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt eine schön braunrothe Masse, welche, mit Aether behandelt, um Fett zu entfernen, alle Eigenschaften zeigt, welche Lécanu für das Hämatosin angeführt hat.

2) Wenn man die auf dem Filter gesammelten Blutkörperchen in Wasser bringt, so erhält man eine blutrothe Flüssigkeit, welche, filtrirt, reichlich durch Säuren und Alkohol niedergeschlagen wird und beim Kochen coagulirt. Da das Hämatosin in seiner Lösung in Ammoniakalkohol nicht beim Erhitzen coagulirt und nicht durch überschüssige Salpetersäure niedergeschlagen wird, so ist es wahrscheinlich, dass in dem Blutkörperchen gleichzeitig Albumin und Farbstoff existirt.

3) Die durch schwefelsaures Natron isolirten und mit einer gewissen Menge Wasser verdünnten Blutkörperchen lassen nach 12 Stunden eine rothe Substanz niederfallen, welche, durch Decantiren ausgewaschen, alle Eigenschaften des Blutfibrins zeigt. Der Versuch ist, wegen der Kleinheit der Blutkörperchen, mit menschlichem Blute ein wenig langwierig auszuführen, aber die Thatsache bestätigt sich vollkommen mit Froschblut. Man braucht nur durch Schlagen das Froschblut vom Fibrin zu befreien, durch feine Leinwand zu filtriren, um das Fibrin abzuscheiden, und darauf die Blutkörperchen durch Filtriren mit schwefelsaurem Natron zu isoliren. Diese in Wasser gebracht, lassen nach kurzer Zeit Fibrin ausscheiden, welches dem schon durch Schlagen erhaltenen ganz ähnlich ist. Müller hat überdiess gezeigt, dass das vom Faserstoff befreite und einfach mit Wasser verdünnte Froschblut ähnliche Kerne abscheiden lasse, welche beim Aussüssen weiss werden.

Es ist daher wahrscheinlich, dass die Blutkörperchen zugleich eine geringe Quantität Fibrin, Albumin und Farbstoff enthalten.

Diese Zusammensetzung ist schon von einigen Mikrographen gemuthmaasst worden.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass der Gebrauch des schwefelsauren Natrons oder der Salzlösungen zur Isolirung der Blutkörperchen, welche in den organischen Flüssigkeiten suspendirt sind, mir einer allgemeinen Ausdehnung fähig scheint und der erfolgreichen Anwendung, wenn auch nicht in der quantitativen Analyse, wenigstens auf die Trennung complexer Verbindungen, welche die thierischen Flüssigkeiten, wie Milch, Schleim, Chylus, Lymphe, zusammensetzen. So lässt die Milch, wie das Blut behandelt, mit schwefelsaurem Natron auf dem Filter alles Fett zurück und die Flüssigkeit geht nach einiger Zeit klar und mit ihrem Gehalt an Caseïn durch, welches durch Essigsäure beim Sieden niedergeschlagen wird.

Die Analyse der thierischen Flüssigkeiten bietet jetzt genug Schwierigkeiten und Verwickelungen dar, so dass man kein Mittel vernachlässigen darf, welches ihr Verfahren erweitern oder vereinfachen kann.

LXII.

Ueber das Amylon und einige seiner Verbindungen.

Von

Blondeau de Carolles.

(*Revue scientifique*, *October* 1843.)

Meine Arbeit über die Holzfaser (s. dies. Journ. XXXII. 427) war in der Absicht unternommen, um eine allgemeine Theorie zu bilden, für welche dieser Körper der Ausgangspunct war, und ich habe daran alle Verbindungen des Pflanzenreichs zu reihen versucht, indem ich die Reihe der Umbildungen verfolgte, vermittelst deren die Natur die zusammengesetztesten Verbindungen, mit denen sich die organische Chemie beschäftigt, hervorgebracht hat. Indem ich mich jetzt mit dem Stärkemehl beschäftige, setze ich diese Arbeit fort.

Das zu dieser Arbeit verwandte Stärkemehl war aus Kartoffeln gewonnen. Dieser Körper ist, so viel man erkennen kann, ganz homogen in seinen Theilen, obwohl er von mehreren concentrischen Lagen gebildet wird, denn alle haben die nämliche Natur und Zusammensetzung, und sie unterscheiden sich nur durch eine geringere oder grössere Verdichtung. Die charakteristischsten Merkmale desselben sind, dass es sehr hygroskopisch ist, dass es sich sehr leicht in der Hitze verändert; eine Temperatur von 60°, die durch Reibung entwickelte Wärme, reicht hin, um vollkommen seine Natur zu verändern. Ich habe auf diese beiden Umstände bei der Behandlung des Stärkemehls, um es in seiner reinsten Gestalt darzustellen, sehr aufmerksam sein müssen. Um sicher zu sein, dass ich es mit einer Substanz zu thun hätte, die unverändert wäre, habe ich mit aller Sorgfalt sowohl bei der Reinigung von den es begleitenden Substanzen, als auch bei der Entfernung des Wassers, welches von ihm mit der grössten Hartnäckigkeit zurückgehalten wird, die Einwirkung der Wärme zu vermeiden gesucht. Ich beschränkte mich auf das Waschen mit Alkohol, dann mit Aether, und ich habe es mehrere Stunden diesen Lösungsmitteln ausgesetzt, um es vollständig von dem Oel zu befreien. Auf die Waschung mit Aether liess ich die mit Alkohol, dann mit Wasser folgen und brachte die so gereinigte Substanz unter die Luftpumpe, wo sie über einem Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure acht Tage lang stehen blieb. Nach diesen verschiedenen Operationen brachte ich es in eine wohl ausgetrocknete Glasröhre, wog es, mischte es schnell mit Kupferoxyd, das die Temperatur von 20, höchstens 30° hatte, und schritt, nachdem ich jedesmal wohlgetrocknetes chlorsaures Kali in die Röhre mit geschüttet hatte, zur Verbrennung.

In meiner vorigen Arbeit stimmte die Anzahl der Elemente, die in die Verbindung der Holzfaser eingehen, nicht mit den Angaben anderer Chemiker, und ich habe die Ursachen dieser Differenz zwischen den meinigen und den früher von Experimentatoren, über deren Genauigkeit und Talent kein Zweifel herrschte, erlangten Resultaten angegeben. Bei der jetzigen Arbeit bin ich viel glücklicher gewesen, und die erlangten Zahlen stimmen mit den von Payen angegebenen durchaus überein, wovon man sich in der beifolgenden Tabelle überzeugen kann.

Analyse des Stärkemehls von Payen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	40,1	39,0	40,3	40,073
Wasserstoff	6,8	6,5	6,5	6,342
Sauerstoff	53,1	54,5	53,2	53,585
	100,0	100,0	100,0	100,000.

Die hier folgenden Resultate dreier Analysen sind von mir bei Anwendung der oben angezeigten Vorsichtsmaassregeln erlangt worden.

I.	Stärkemehl	0,428	Kohlensäure	0,632	Wasser	0,253
II.	—	1,325	—	1,950	—	0,790
III.	—	0,523	—	0,760	—	0,314.

	I.	II.	III.	Mittel.
Kohlenstoff	40,2	40,1	39,5	39,93
Wasserstoff	6,5	6,5	6,6	6,53
Sauerstoff	53,3	53,4	53,9	53,54
	100,0	100,0	100,0	100,00.

Diese so unter einander übereinstimmenden Resultate, welche auch den von Payen erlangten so nahe kommen, lassen keinen Zweifel über die Zusammensetzung des Amylons übrig, welches, so wie die Holzfaser, durch die Formel C H O repräsentirt werden kann, das heisst, es wird von einer gewissen Zahl von Molecülen gebildet, welche ich mit dem Namen der organischen Elementarmolecüle belegt habe. Die Substanz, welche man mit dem Namen Dextrin bezeichnet hat und welche man bis jetzt für isomer mit dem Amylon hält, würde nach mir als ein Stärkemehl zu betrachten sein, welches zwei Elemente Wasser verloren hat, sei es durch die Einwirkung der Wärme oder der Säuren.

Es fragt sich, ob man hiernach das Stärkemehl und die Holzfaser für identisch zu halten hat.

Die Antwort auf diese Frage finden wir in der Untersuchung der Verbindungen, welche den von mir früher bekannt gemachten holzschwefelsauren Salzen analog sind und die ich jetzt mit dem Namen der stärkeschwefelsauren Salze bezeichne, weil darin die Holzfaser durch das Stärkemehl ersetzt ist.

Die stärkeschwefelsauren Salze.

Das Stärkemehl, in einem Mörser mit Schwefelsäure zerrieben, verwandelt sich bald in eine gummiartige zähe Masse, welche

dem Pistill einen ziemlichen Widerstand leistet. So lange diese Operation dauert, sieht man Gasblasen sich entwickeln, welche in den Stärkemehlkörnchen sich befanden, und zugleich entsteht ein eigenthümlicher Geruch, verschieden jedoch von dem, welchen man bei derselben Behandlung der Holzfaser bemerkt. Ein Unterschied, welcher noch zwischen den erlangten Producten, wenn man statt Holzfaser Stärkemehl anwendet, auftritt, ist der, dass, so lange auch die Einwirkung der Säure dauern mag, die Masse sich nicht schwärzt, sondern dass sie immer mehr und mehr flüssig wird und zuletzt eine vollkommene Flüssigkeit bildet.

Wenn man die durch die Behandlung des Stärkemehls mit Schwefelsäure erlangte Masse einige Zeit der Ruhe überlässt, so ist sie in Wasser ganz löslich geworden. Das Amylon und die Schwefelsäure haben durch ihr Aufeinanderwirken einen Körper hervorgebracht, welcher die Rolle einer Säure spielt und fähig ist, kohlensaure Salze zu zersetzen, so dass, wenn man die Flüssigkeit, welche die Lösung der neuen Verbindung enthält, mit kohlensaurem Blei, Baryt oder Kalk sättigt, man ein Product erhält, welches nach seiner Zusammensetzung und seinen physischen Eigenschaften den Verbindungen analog ist, welche wir vorher mit dem Namen des holzschwefelsauren Bleies, Baryts oder Kalkes bezeichnet haben.

Nachdem man die Flüssigkeit, welche die stärkeschwefelsauren Salze enthält, filtrirt und verdunstet hat, erhält man eine gummiartige Substanz, welche, über Schwefelsäure unter die Luftpumpe gebracht, das Wasser, welches sie noch enthält, verliert und sich in eine weisse, zerreibliche, sehr hygroskopische Substanz umwandelt, welche mit der grössten Begierde Wasser anzieht. Wenn man diese Verbindung während ihrer Eintrocknung beobachtet, so sieht man eine schöne Krystallisation entstehen, was ein Zeichen ist, dass der neue Körper eine wahre Verbindung ist. Man sieht in der That von gewissen Puncten der Masse nach dem Umfange Strahlen laufen, und zwar so, das jeder Krystall die Form einer in sechs Flächen getheilten Rosette hat, deren weisse Farbe deutlich gegen den Rest der Masse absticht, welche ein gelbliches und sirupartiges Ansehen hat. Mit der Zeit verschwindet die Krystallisation, und die Verbindung stellt sich endlich als eine weisse, homogene Masse dar, welche sehr

stark den Wänden des Gefässes anhängt, in welchen die Austrocknung stattgefunden hat.

Die Erscheinung der Krystallisation, welche mitten in der gummiartigen Substanz vor sich geht, hat zuerst Saussure beobachtet, aber seitdem hat Niemand wieder Gelegenheit gehabt, sie zu sehen. Man muss die Krystallisation in dem Augenblicke, wo sie anfängt, beobachten, denn bei einer vollständigen Austrocknung verschwindet alles krystallinische Ansehen, um einem amorphen Zustand Platz zu machen, in welchem man nicht die geringste Spur einer regelmässigen Gestaltung bemerken kann.

Da die holzschwefelsauren und stärkeschwefelsauren Salze sehr löslich in Wasser sind, so ziehen sie auch die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit mit der grössten Begierde an; sie zersetzen sich leicht durch Einwirkung der Wärme und entwickeln Essigschwefelsäure, deren Bildung ich schon bei der Zersetzung der holzschwefelsauren Salze erwähnt habe.

Bei der Zersetzung der stärkeschwefelsauren Salze durch die Hitze bietet sich ein eigenthümlicher Umstand dar, durch welchen sie sich von den holzschwefelsauren Salzen, mit welchen sie so viel Aehnlichkeit haben, unterscheiden lassen. Wenn die Zersetzung beginnt, einige Zeit vorher, ehe die sauren Dämpfe sich entwickeln, deren Geruch die Augen sehr angreift, schwillt die Masse bedeutend auf, sie bildet Erhöhungen, und aus der Mitte dieser so aufgetriebenen Masse entwickeln sich langsam die Blasen des sauren Gases.

Löst man die stärkeschwefelsauren Salze in Wasser und leitet Chlor hinein, so trüben sie sich nicht. Dieses Gas ersetzt eine gewisse Anzahl Wasserstoffäquivalente des Stärkemehls, und zugleich bildet sich Chlorwasserstoffsäure, welche die Flüssigkeit sauer macht. Aus den Resultaten dieses Versuches kann man sehen, dass die Säure des Schwefels, welche in die Verbindung eingeht, Schwefelsäure ist, denn das Chlor, indem es auf die Elemente des Wassers wirkt, würde diese letztere Säure gebildet haben, in dem Falle, wo diese in der Verbindung nicht völlig ausgebildet gewesen sein würde, und ihre Bildung würde sich dann sogleich durch die Trübung gezeigt haben, welche inmitten der Flüssigkeit durch Fällung von Baryt oder Blei entstanden wäre.

Stärkeschwefelsaures Bleioxyd.

Die beiden stärkeschwefelsauren Bleisalze, mit welchen ich meine Versuche angestellt habe, waren so ziemlich auf dieselbe Art und Weise bereitet, blos die Zeit, während welcher Säure und Stärkemehl auf einander gewirkt haben, ist von mir verschiedentlich abgeändert worden. So habe ich nach Behandlung des Stärkemehls mit reiner concentrirter Schwefelsäure das erhaltene Product sogleich mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt, hierauf, nach Sättigung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei, filtrirt und diess Filtrat bei einer mässigen Wärme verdunstet und dann unter der Luftpumpe vollständig ausgetrocknet. Auf diese Weise ist das stärkeschwefelsaure Blei erhalten, das ich mit *A* bezeichne.

Was das andere Salz betrifft, das ich mit *B* bezeichne, so ist diess erhalten worden, indem ich 36 Stunden lang die Schwefelsäure auf das zerriebene Stärkemehl wirken liess. Nach Verlauf dieser Zeit war die Masse vollkommen flüssig geworden, ich brachte sie in eine hinreichende Masse Wssser, sättigte, dampfte ab und trocknete wie vorher.

Die Bestimmung des Aequivalents dieser Verbindungen wurde wie bei den holzschwefelsauren Salzen vorgenommen, d. h. nachdem ich sie mit Sorgfalt im luftleeren Raume bei einer Temperatur von 30—40° getrocknet hatte, brachte ich ein bestimmtes Gewicht davon in eine Platinschale, verbrannte sie über der Spirituslampe, wobei die vollständige Verbrennung der Kohle durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure bewirkt wurde, welche ich dann durch die Hitze wieder verjagte.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Stärkeschwefelsaures Bleioxyd *A* 0,196, schwefelsaures Blei 0,041.

Aequivalent des stärkeschwefelsauren Bleioxyds *A* = 9055
Bleioxyd Proc. = 15,40.

Die directe Analyse des stärkeschwefelsauren Bleioxyds *A* hat folgende Resultate gegeben:

I. Stärkeschwefelsaures Bleisalz *A* 0,409 Gr.: Kohlensäure 0,431 Gr., Wasser 0,190 Gr.

II. Stärkeschwefelsaures Bleisalz *A* 0,576 Gr.: Kohlensäure 0,588 Gr., Wasser 0,251 Gr.

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	28,85	27,77	28,31
Wasserstoff	5,15	4,86	5,00.

Nach diesen Resultaten lässt sich die Zusammensetzung des stärkeschwefelsauren Bleioxyds *A* durch folgende Formel ausdrücken: $C_{36}\,H_{36}\,O_{36}\,2\,SO_3\,PbO,\,2\,HO$.

In der That würde nach dieser Formel die Verbindung zum Aequivalent die Zahl 9346 haben, und die Resultate der Analyse sind sehr wenig verschieden von den berechneten Zahlen.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	28,88	28,31
Wasserstoff	5,06	5,00
Sauerstoff	40,48	40,00
Schwefelsäure	10,72	11,06
Bleioxyd	14,92	15,40
	100,06	99,77.

Stärkeschwefelsaures Bleioxyd B.

Bestimmung des Aequivalents.

I. Stärkeschwefelsaures Bleioxyd *B* 0,401 Gr., schwefelsaures Bleioxyd 0,107 Gr.

II. Stärkeschwefelsaures Bleioxyd *B* 0,054 Gr., schwefelsaures Bleioxyd 0,0145 Gr.

		I.	II.	Mittel.
Aequivalent des stärkeschwefelsauren Bleioxyds *B*	=	7110	7110	7110
Bleioxyd nach Proc.	=	19,62	19,62	19,62.

Die directe Analyse des stärkeschwefelsauren Bleioxyds *B* gab folgende Resultate:

I. Stärkeschwefelsaures Salz *B* 0,589 Gr.: Kohlensäure 0,526 Gr., Wasser 0,232 Gr.

II. Stärkeschwefelsaures Salz *B* 0,441 Gr.: Kohlensäure 0,409 Gr., Wasser 0,182 Gr.

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	24,67	25,30	24,98
Wasserstoff	4,38	4,58	4,48.

Diese Resultate stimmen sehr wohl mit der für das stärkeschwefelsaure Bleioxyd *B* aufgestellten Zusammensetzung, welche durch die Formel $C_{24}H_{24}O_{24}$ 2 SO_3 PbO, 2 HO ausgedrückt wird.

In der That würde in diesem Falle das Aequivalent der Substanz durch die Zahl 7121 ausgedrückt werden, und seine Zusammensetzung nach Proc. würde folgende sein:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	25,27	24,98
Wasserstoff	4,56	4,48
Sauerstoff	36,48	35,84
Schwefelsäure	14,10	14,11
Bleioxyd	19,59	19,62
	100,00	99,03.

Stärkeschwefelsaurer Kalk.

Das Salz war nach der oben angegebenen Weise bereitet, nur war die Sättigung mit kohlensaurem Kalk erst dann vorgenommen worden, als die Säure auf das Amylon einige Zeit eingewirkt hatte. Die Eigenschaften dieser neuen Verbindung sind ungefähr dieselben, welche das Bleisalz zeigte, welches wir so eben kennen gelernt haben, es unterscheidet sich nur ein wenig durch sein äusseres Ansehen. Wenn es vollkommen getrocknet ist, stellt es sich wie arabisches Gummi in seinem reinsten Zustande dar.

Bestimmung des Aequivalents des stärkeschwefelsauren Kalkes.

I. Stärkeschwefelsaurer Kalk 0,504 Gr., schwefelsaurer Kalk 0,067 Gr.

II. Stärkeschwefelsaurer Kalk 0,323 Gr., schwefelsaurer Kalk 0,041 Gr.

	I.	II.	Mittel.
Aequivalent des stärkeschwefelsauren Salzes	= 6494	6388	6441
Kalk nach Proc.	= 5,62	5,75	5,68.

Resultat der beiden Analysen vom stärkeschwefelsauren Kalk.

I. Stärkeschwefelsaurer Kalk 0,874 Gr.: Kohlensäure 0,940 Gr., Wasser 0,3955 Gr.

II. Stärkeschwefelsaurer Kalk 0,400 Gr.: Kohlensäure 0,434 Gr., Wasser 0,195 Gr.

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	29,30	29,63	29,47
Wasserstoff	5,02	5,43	5,22.

Diese Resultate zeigen uns, dass die Zusammensetzung des stärkeschwefelsauren Kalkes durch folgende Formel ausgedrückt werden könnte:

$$C_{24}\,H_{24}\,O_{24}\,2\,SO_3\,CaO,\,2\,HO.$$

Denn in der That führt diese Formel zu Zahlen, welche nicht merklich von den durch die Analysen erlangten abweichen.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	29,58	29,49
Wasserstoff	5,34	5,22
Sauerstoff	42,72	41,76
Schwefelsäure	16,47	16,00
Kalk	5,85	5,68
	99,96	98,15.

Es scheint uns aus diesen Analysen hervorzugehen, dass das Stärkemehl sowohl als die Holzfaser durch dieselben organischen Molecüle C H O gebildet wird, dass sie aber in dem Zustande ihrer Dichtheit verschieden sind.

In der That, wenn man den ersten dieser Körper analysirt, so haben die Producte, welche man erhält, eine weit weniger einfache Zusammensetzung als die, welche die Holzfaser liefert, weil in den stärkeschwefelsauren Salzen, welche wir analysirt haben, die organischen Molecüle sich in dem Zustande der Verdichtung befinden, welcher durch die Formeln $(C\,H\,O)_{24}$, $(C\,H\,O)_{36}$ ausgedrückt wird, während man, wenn man die Holzfaser anwandte, sie nur in dem Zustande der Verdichtung, welcher durch die Formel $(CHO)_{18}$ ausgedrückt wird, erhalten konnte.

Es erhellt daher aus den vorhererwähnten Versuchen, dass der mehr oder weniger verlängerte Contact zwischen Amylon und Schwefelsäure den Zustand der Verdichtung seiner Elemente wie bei der Holzfaser verändern kann.

Betrachtungen über die Constitution der Zuckerarten.

Es scheint mir nun erwiesen zu sein, dass die vegetabilischen Gewebe durch eine organische Substanz gebildet werden,

in deren Zusammensetzung Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, jeder mit einem Aequivalent eintreten, wodurch nach meiner Ansicht das organische Molecül entsteht, ein Molecül, das unter gewissen Einflüssen in grösserem oder geringerem Grade Verdichtung besitzen kann und auf diese Weise verschiedene Producte hervorbringt, in deren Reihe zuerst die Zuckerarten auftreten. Es giebt drei wohl unterschiedene Zuckerarten, den Milchzucker, den Traubenzucker und den Rohrzucker. Diese drei Varietäten können mit einander nicht verwechselt werden, weder nach ihren physischen Eigenschaften, noch nach ihren chemischen, und doch deutet ihre Analyse darauf hin, dass man sie als identische Körper betrachten könnte. So stellt Liebig für den Rohrzucker und für den Milchzucker dieselbe Zusammensetzung auf, und Péligot betrachtet den Rohrzucker und Traubenzucker als aus denselben Elementen in den nämlichen Verhältnissen gebildet. Es ist sehr schwer, eine vollkommene Identität der Natur zwischen Substanzen anzunehmen, deren Geschmack verschieden ist, die nicht in einerlei Form krystallisiren, welche nicht dieselbe Zersetzung erfahren, wenn man sie der Einwirkung der Hitze oder Gährung aussetzt. Man könnte eine Erklärung dieser augenscheinlichen Anomalie geben, wenn man annähme, dass die organischen Molecüle, welche die verschiedenen Substanzen bilden, die man mit dem Namen Zucker belegt, sich in dem Zustande verschiedener Verdichtung befinden.

So würden nach meiner Ansicht die Formeln, welche die Constitution der Zuckerarten ausdrücken, folgende sein: $(CHO)_6$ für den Milchzucker, $(CHO)_{18}$ für den Traubenzucker und $(CHO)_{24}$ für den Rohrzucker. Die Gründe, worauf ich meine Ansicht stütze, sind folgende:

Der Milchzucker verwandelt sich mit der grössten Leichtigkeit in Milchsäure, diese letztere hat zum Ausdruck für ihre Zusammensetzung die Formel $(CHO)_6$, diess geht nämlich aus der Bestimmung ihres Aequivalents hervor. Ist es nicht natürlich anzunehmen, dass die leichte Umwandlung dieser beiden Körper aus einem in den anderen dadurch herbeigeführt wird, dass dieselben Elemente unter denselben Verhältnissen vereinigt sind, und dass sie sich nur dadurch unterscheiden, dass ein Aequivalent Wasser in dem einen unter einer anderen Form erscheint als *bei dem* anderen? Diese Betrachtungsart stimmt auch mit

der Analyse überein, und dieser Umstand giebt der aufgestellten Meinung eine neue Stütze. Folgende Resultate haben die Chemiker, welche sich mit der Analyse des Milchzuckers beschäftigt haben, erlangt.

Zusammensetzung des Milchzuckers.

	Berzelius.	Prout.	Liebig.	Berechnet nach d. Formel $(CHO)_6$.
Kohlenstoff	39,574	40,000	40,000	40,000
Wasserstoff	7,167	6,67	6,73	6,67
Sauerstoff	53,359	53,33	53,27	53,36
	100,000	100,00	100,00	100,00.

Der Traubenzucker ist mehrmals analysirt worden, aber die Resultate, zu denen man gelangt ist, stimmen noch nicht hinreichend überein, um die Constitution dieser Substanz festzustellen. Alles führt dahin, zu glauben, dass er aus der Verbindung von 18 organischen Molecülen hervorgeht und dass er durch die Formel $(CHO)_{18}$ repräsentirt würde. Folgende sind die Gründe, auf welche sich meine Betrachtungsweise stützt. Wenn man annimmt, dass der Traubenzucker durch die so eben erwähnte Formel bezeichnet wird, und man ihn in Verbindung mit Basen setzte, z. B. mit Bleioxyd, so würden drei Aequivalente Wasser durch drei Aequivalente Bleioxyd ersetzt, und man hätte dann folgende Zusammensetzung:

$$C_{18}, H_{15}\ O_{15}, 3\ PbO,$$

welche, der Analyse unterworfen, als Ausdruck für die organische Substanz folgende Zahlen geben würde, die auch vollkommen mit den von Liebig erhaltenen Resultaten übereinstimmen.

Analyse des Traubenzuckers.

		Berechnet.	Liebig.
C_{18}	= 1350	44,44	44,45
H_{15}	= 187,50	6,17	6,61
O_{15}	= 1500	49,39	48,94
	3037,50	100,00	100,00.

Guérin und Péligot haben beobachtet, dass der krystallisirte Traubenzucker bei der Einwirkung der Wärme 0,094 ver-

liert. Nimmt man an, dass die Quantität Wasser, welche durch die Einwirkung der Hitze ausgetrieben wird, dieselbe sei, welche durch das Bleioxyd ersetzt werden könnte, so folgt daraus, dass sie gleich 0,1 sein müsste, und die Differenz, welche zwischen beiden Mengen stattfindet, ist in der That gering genug, dass sie einem Beobachtungsfehler zugeschrieben werden kann.

Der Traubenzucker entsteht unter verschiedenen Umständen, so z. B. durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Amylon oder Holzfaser, des Ferments auf den Rohrzucker. Man ist bis jetzt noch nicht dahin gelangt, sich auf eine genügende Weise Rechenschaft von der Umbildung zu geben, welche unter verschiedenen Umständen stattfindet. Die Untersuchungen, welche ich über die holzschwefelsauren und stärkeschwefelsauren Salze gemacht habe, erlauben mir, eine Meinung hierüber aufzustellen.

Wenn man holzschwefelsaures Bleioxyd nimmt, welches zur Formel $C_{18} H_{18} O_{18}$ $2 SO_3$ PbO, 2 HO hat, und löst es in Wasser, lässt es hierauf einige Zeit kochen, so zersetzt es sich bald, es bildet sich schwefelsaures Blei, Schwefelsäure wird frei, die man vermittelst kohlensauren Bleies oder Kalkes, welchen man im Ueberschuss zur Flüssigkeit setzt, entfernt, und man hat dann die Verbindung $C_{18} H_{18} O_{18}$ isolirt. Filtrirt und concentrirt man die Flüssigkeit, so erhält man als Rückstand der Operation eine süsse Substanz, welche alle Eigenschaften des Traubenzuckers besitzt. Wenn man Amylon und Schwefelsäure zusammen bringt und in die Flüssigkeit, welche diese Substanzen enthält, Wasserdämpfe leitet, so geht bald die Umbildung des Amylons in Zucker vor sich. Es findet unter diesen Umständen eine Erscheinung statt, welche ganz ähnlich der ist, welche man beobachtet bei dem Kochen des Alkohols mit Schwefelsäure. Die Schwefelweinsäure, welche bei einer niedrigern Temperatur als der des Kochens entsteht, zersetzt sich bei dieser letzteren Temperatur, und Aether entweicht. In dem Falle, welcher uns beschäftigt, zersetzt sich die Holzschwefelsäure, und Stärkeschwefelsäure, welche sich bei einer wenig niedrigern Temperatur als Siedehitze bildet, bei letzterer, und die Holzfaser oder das Amylon in dem Verdichtungszustande, welcher erforderlich ist, um Traubenzucker zu bilden, bleibt in der Flüssigkeit zurück, wo man diesen nach der Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kalk findet.

Der Rohrzucker unterscheidet sich bedeutend von den beiden Zuckerarten, welche ich so eben erwähnt habe, auch glaube ich, dass der Zustand der Verdichtung seines organischen Molecüls sich von dem unterscheidet, welchen ich im Milchzucker und Traubenzucker angenommen habe. Ich glaube, dass der Rohrzucker in seiner Constitution durch die Formel $(CHO)_{24}$ dargestellt wird, und dass 4 Aequivalente Wasser in dieser Verbindung durch 4 Aequivalente Blei ersetzt werden können. Auf diese Art entsteht eine Verbindung, welche zur Formel hat:

$$C_{24}\,H_{20}\,O_{20}\,4\,PbO,$$

welche der ähnlich sein wird, deren sich Berzelius zur Bestimmung des Aequivalents des Rohrzuckers bedient hat. Bei dieser Betrachtungsweise wäre der krystallisirte Rohrzucker fähig, durch Einwirkung einer mässigen Wärme 0,1 seines Gewichts an Wasser zu verlieren, oder 4 Aequivalente dieses Körpers, welche durch die Basen ausgetrieben werden können, und diess wird durch den Versuch bestätigt.

Ein anderer Umstand unterstützt diese Betrachtungsweise der Constitution des Rohrzuckers. Es bildet sich aus Zucker und Kochsalz eine Verbindung, in welcher ein Aequivalent Wasser ersetzt wird durch ein Aequivalent Chlornatrium, und die hieraus hervorgehende Verbindung, welche sehr gut krystallisirt, hat zur Formel:

$$C_{24}\,H_{20}\,O_{20},\,Cl\,Na + 3\,HO,$$

wie man aus den Resultaten der von Péligot angestellten Analysen sieht.

Da ich dahin gelangt bin, ein stärkeschwefelsaures Salz hervorzubringen, dessen Formel $C_{24}\,H_{24}\,O_{24}\,2\,SO_3\,PbO,\,2\,HO$ ist, so könnte man schliessen, dass, wenn man diese Verbindung auflöst und bei einer wenig erhöhteren Temperatur unter Zusatz von kohlensaurem Blei erhält, der Rohrzucker frei werden müsste. Ich habe diesen Versuch gemacht, und der erlangte Zucker bei Anwendung des eben erwähnten stärkeschwefelsauren Salzes hatte einen süsseren Geschmack als der Traubenzucker, von welchem er sich ausserdem durch andere chemische Eigenschaften unterschied; aber da die Hitze ein wenig zu hoch gestiegen war, so war der Zucker verändert, er krystallisirte nicht mehr und bot überhaupt den Anblick des unter dem Namen Gerstenzucker bekannten Zuckers dar. Da ich nicht untersuchen konnte, ob die

Lösung des in Frage stehenden Zuckers die Polarisationsebene rechts oder links dreht, so konnte ich nicht genau die Natur der Substanz bestimmen. Ein Gegenstand von solcher Wichtigkeit erfordert neue Untersuchungen, denen ich mich auch unterziehen werde. Kurz, wir nehmen an, dass es drei Arten von Zucker giebt, welche sich unter einander durch den Grad der Verdichtung ihrer organischen Molecüle unterscheiden, dass in dem Traubenzucker das organische Molecül dreimal mehr als in dem Milchzucker, und dass es in dem Rohrzucker viermal mehr condensirt ist. Oder während der Milchzucker zu den Oxyden wie eine einbasische Säure sich verhält, tritt der Traubenzucker als eine dreibasische und der Rohrzucker als eine vierbasische auf.

Diese Betrachtungsweise der Zusammensetzung der Zuckerarten steht mit keiner Thatsache der Wissenschaft in Widerstreit und erlaubt, sich Rechenschaft zu geben von der Art, wie sich der Rohrzucker bei Gegenwart von Ferment verhält. Die erste Modification, welcher dieser Körper unterworfen ist, könnte durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$C_{24}\,H_{24}\,O_{24} = C_{18}\,H_{18}\,O_{18} + C_6\,H_6\,O_6,$$

das heisst, es bildet sich Traubenzucker und Milchsäure, ein Resultat, das der Erfahrung entspricht.

Der zweite Abschnitt der Zersetzung findet so statt, wie es durch die Formel angezeigt wird:

$$C_{18}\,H_{18}\,O_{18} = C_6\,O_{12} + 3\,(C_4\,H_6\,O_2),$$

das heisst, der Rohrzucker verwandelt sich in Alkohol und in Kohlensäure, wie es die Erfahrung bestätigt.

Man sieht hieraus, warum der Milchzucker und der Mannit der Gährung nicht fähig sind. Diese Substanzen können sich nicht so zerlegen, um Traubenzucker hervorzubringen, welcher allein durch seine letzte Zersetzung Alkohol und Kohlensäure hervorbringen kann.

Ich glaube dargethan zu haben, dass das Gesetz der Verdichtung der organischen Molecüle von der Umbildung der Holzfaser in Amylon und Zucker Rechenschaft giebt; es bleibt uns nur noch übrig zu sehen, durch welche Reihe der Umbildungen die Natur mit dem ersten dieser Körper die Säuren und die Fette, welche man in so grosser Menge in dem vegetabilischen Reiche findet, herstellen kann.

LXIII.

Ueber die Producte der trocknen Destillation des buttersauren Kalkes.

Von

G. Chancel.

Auszug.

(*Annales de Chimie. Oct.* 1844.)

Chevreul hat zuerst den buttersauren Kalk der trocknen Destillation unterworfen, er beschreibt unter anderen Producten die Bildung eines flüchtigen aromatischen Oeles, das einen Geruch hat, der analog ist dem ätherischen Oele der Labiaten. Da aber die Menge des buttersauren Salzes, welches die Verseifung der Butter liefert, sehr gering ist, so ist dieses Oel nie einer Untersuchung unterworfen worden.

Jedoch hat Löwig seine Ansichten über die Natur des dabei sich bildenden Productes bekannt gemacht. Nach ihm würde die Formel der wasserfreien Buttersäure gleich $C_7 H_6 O_3$ sein, durch die Destillation der buttersauren Salze würde sich Butyron bilden, das die Zusammensetzung $C_6 H_6 O$ hätte. Diese Formel der Buttersäure ist von der, welche Chevreul gegeben hat, verschieden, und sie wird nach den letzten Untersuchungen von Pelouze und Gélis nicht zulässig. Man wird andererseits sehen, dass die Destillation eines buttersauren Salzes in keinem Falle eine Substanz liefern kann, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_6 H_6 O$ bezeichnet werden könnte. Pelouze und Gélis hatten mir eine grosse Quantität buttersauren Kalk überlassen, ich habe die Untersuchung der Producte übernommen, welche die Destillation dieser Verbindung liefert.

Der buttersaure Kalk, der Einwirkung der Hitze ausgesetzt, bietet eine der einfachsten Zersetzungen dieser Art da. Wenn man mit Vorsicht eine kleine Quantität des reinen und wasserfreien Salzes erhitzt, so zersetzt es sich bald in Kohlensäure, welche mit dem Kalke verbunden bleibt, und in flüssiges Oel, welches überdestillirt. Dieses Oel ist nichts weiter als Butyron in beinahe reinem und ungefärbtem Zustande, der Rückstand besteht aus reinem, vollkommen weissem kohlensaurem Kalk. Trägt man Sorge, die zur Bildung des Butyrons nöthige Temperatur nicht

zu überschreiten, und arbeitet man nur mit einigen Grammen Substanz, so erhält man nicht die geringste Spur von Kohle.

In den meisten Fällen entwickelt sich kein Gas, wenigstens wenn man die Temperatur nicht zu sehr erhöht; in diesem Falle steigt die Quantität der gasigen Producte gewöhnlich auf 3—4 Proc. vom Gewichte des buttersauren Salzes. Der grösste Theil ist Kohlenwasserstoff in Maximum, der durch Schwefelsäure absorbirt wird.

In keinem Falle, und das ist ein bemerkenswerther Umstand, entwickeln sich Spuren von Wasser, wenn der Versuch mit wasserfreiem buttersaurem Salz gemacht wird, und doch wird jedesmal bei der Destillation organischer Substanzen, wie man weiss, eine gewisse Menge Wasser auf Kosten der Elemente der organischen Substanz gebildet.

Destillirt man jedoch eine etwas beträchtlichere Menge der Substanz, so ist die Operation bei weitem nicht so einfach, ich konnte in diesem Falle die Bildung einer gewissen Menge Kohle nicht vermeiden, und die flüssigen Producte waren ziemlich stark gefärbt. Diess muss man wohl der weiteren Zersetzung eines Theils des schon gebildeten Butyrons zuschreiben in Folge der ungleichen Vertheilung der Wärme in der Masse. Auch bildet sich in diesem Falle ein Gemenge mehrerer flüssiger Stoffe, in welchem indessen das Butyron das vorherrschende Product ist.

In mehreren Destillationen haben 100 Theile wasserfreier buttersaurer Kalk 42—43 Theile rohes Butyron gegeben.

Butyron.

Wenn man die rohe, nach der oben beschriebenen Art erhaltene Flüssigkeit destillirt, so steigt der Siedepunct, welcher anfangs unter 100° war, sehr schnell auf 140°; man sammelt die Flüssigkeit, welche zwischen 140 — 145° übergeht und welche nur aus Butyron besteht. Die vorher und nachher gesammelten Mengen sind ein Gemisch von Butyron und zwei besonderen Substanzen, die eine destillirt unter 100° über, die andere bei einer Temperatur über 160°, welche ich späterhin, wenn ich genug Material haben werde, untersuchen will. Das zwischen 140 — 145° gesammelte Butyron hat einen constanten Siedepunct; nochmals destillirt, kann es als rein betrachtet werden.

Eigenschaften. Es ist eine farblose helle Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch hat; ihr Geschmack ist brennend, ihr spec. Gew. 0,83, sie siedet bei 144° ungefähr. Setzt man das Butyron der Kälte aus, hervorgebracht durch eine Mischung fester Kohlensäure und Aether, so verwandelt es sich in eine krystallinische Masse. Es schwimmt auf der Oberfläche des Wassers, in welchem es beinahe unlöslich ist, obgleich es ihm seinen Geruch mittheilt; es löst sich in jeder Menge in Alkohol. Es ist eine leicht entzündliche Substanz, welche mit einer russenden Flamme brennt.

Die Einwirkung der Chromsäure auf Butyron ist sehr lebhaft; es entzündet sich unmittelbar im Contact mit dieser Flüssigkeit; der Luft ausgesetzt, färbt es sich nicht, obgleich es mit der Länge der Zeit eine beträchtliche Menge Sauerstoff absorbirt.

Zusammensetzung. Mehrere Analysen dieser Substanz, die von verschiedener Bereitung herrührte, gaben stets übereinstimmende Resultate, welche zu der Formel

$$C_7 H_7 O$$

führen. Die Dichtigkeit des Dampfes bestätigt ausserdem diese Formel. Der Versuch gab die Zahl 4,0, ganz nahe der theoretischen Zahl 3,96. Die Formel $C_7 H_7 O$ repräsentirt daher 2 Volumina Dampf des Butyrons.

Diese Zusammensetzung erklärt hinreichend die Bildung dieser Substanz. Der buttersaure Kalk, der Destillation unterworfen, zersetzt sich in Kohlensäure, welche mit der Basis vereinigt bleibt, und in Butyron, welches überdestillirt, wie es folgende Gleichung zeigt:

$$\underbrace{CaO\ C_8 H_7 O_3}_{\text{Buttersaurer Kalk.}} = \underbrace{CaO, CO_2}_{\text{Kohlensaurer Kalk.}} + \underbrace{C_7 H_7 O}_{\text{Butyron.}}$$

Hiernach ist die trockne Destillation des buttersauren Kalkes nicht minder klar als die des essigsauren Kalkes. Die Zersetzung erfolgt leicht und die Menge des Butyrons, welche man bei günstigen Umständen erhält, entspricht fast ganz der, welche man der Berechnung nach erhalten müsste.

Die Salpetersäure wirkt auf eine sehr deutliche Weise auf das Butyron ein. Macht man ein Gemisch von gleichen Volumen Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration und von Butyron, so sammelt es sich auf der Oberfläche an und färbt sich stark roth.

Wenn man den Kolben, welcher die Mischung enthält, sehr mässig erwärmt, so entsteht nach einigen Minuten eine stürmische Einwirkung, rothe Dämpfe entwickeln sich in Masse und würden die Flüssigkeit aus dem Apparate schleudern, wenn dieser nicht gleich der Einwirkung der Wärme entzogen würde. Der Apparat muss eine solche Einrichtung haben, dass die rothen Dämpfe in ein Gefäss mit Wasser geleitet werden. Es sammelt sich auf der Oberfläche desselben eine flüchtige Substanz von angenehmem ätherischen Geruch, der Aehnlichkeit mit dem des Butteräthers hat. Wenn die rothen Dämpfe sich zu entwickeln aufgehört haben, giesst man die in dem Kolben befindliche Flüssigkeit in eine hinreichende Menge Wasser. Man trennt durch dieses Mittel eine stickstoffhaltige Säure, welche sich auf den Boden des Gefässes als eine ölige Flüssigkeit absetzt und welche man durch wiederholte Waschungen reinigt. Diese Säure und die oben erwähnte ätherische Flüssigkeit sind die beiden einzigen Substanzen, welche sich auf Kosten der Elemente des Butyrons bilden. Bei dieser Einwirkung bilden sich nur Spuren von Kohlensäure.

Butyronsalpetersäure.

Eigenschaften. Es ist diess eine ölige Flüssigkeit, stark gelblich gefärbt, welche nicht gefriert in einem Gemische von fester Kohlensäure und Aether; sie besitzt einen aromatischen Geruch und einen sehr süssen Geschmack. Sie lässt sich leicht entzünden und brennt mit einer röthlichen Flamme; sie ist unlöslich in Wasser, aber löslich in allen Verhältnissen in Alkohol. Ihr specifisches Gewicht ist weit bedeutender als das des Wassers.

Die Eigenschaften, welche ich so eben beschrieben habe, sind der Butyronsalpetersäure, welche direct aus der Einwirkung der Salpetersäure auf das Butyron entsteht, als auch derjenigen, welche aus dem Kalisalze gewonnen wird, eigenthümlich.

Diese Säure verbindet sich leicht mit Basen und giebt krystallisirbare Salze.

Aus dem Vergleiche einer sehr grossen Anzahl Analysen, welche sowohl mit der freien Säure, als auch mit der an Basen gebundenen angestellt wurden, ergab sich das Resultat, dass die Butyronsalpetersäure eine zweibasiche Säure ist, welche im freien Zustande zwei Aequivalente Wasser enthält, welche entweder theilweise oder ganz durch Basen ersetzt werden können.

Folgende sind die rationellen Formeln, welche die Zusammensetzung der Butyronsalpetersäure und einiger ihrer Salze ausdrücken:

Freie Säure	$C_7 H_6 O, NO_4 + 2 HO$
Kalisalz	$C_7 H_6 O, NO_4 + \begin{cases} KO \\ HO \end{cases}$
neutrales Silbersalz	$C_7 H_6 O, NO_4 + 2 AgO$
saures Silbersalz	$C_7 H_6 O, NO_4 + \begin{cases} AgO \\ HO \end{cases}$
Bleisalz	$C_7 H_6 O, NO_4 + 2 PbO.$

Bei der Betrachtung dieser Formeln sieht man, dass ein Aequivalent Wasserstoff in dem Butyron ausgetreten und durch ein Aequivalent Untersalpetersäure ersetzt ist, wie es bei vielen organischen Substanzen unter dem Einflusse der Salpetersäure stattfindet.

Butyronsalpetersaure Salze.

Mischt man eine Lösung von Kali in Alkohol mit Butyronsalpetersäure, so fängt die Flüssigkeit an, sich ein wenig zu färben, man sieht in der Folge eine Menge Krystalle erscheinen, welche zu einer Masse gerinnen. Man sammelt die Krystalle und reinigt sie durch Waschen mit Alkohol.

Das auf diese Art erhaltene butyronsalpetersaure Kali hat die Form von kleinen Lamellen, besitzt eine schön gelbe Farbe, die an das des Jodoform erinnert. Bei einer an 100° nahen Temperatur entflammt es sich mit einer Art Explosion. Diese Eigenthümlichkeit haben alle butyronsalpetersauren Salze, welche ich untersucht habe. Dieses Kalisalz ist beinahe unlöslich in Alkohol, es löst sich ungefähr in dem 20fachen seines Gewichts an Wasser. Seine wässrige Lösung schlägt die Silber- und Bleisalze gelb nieder, und die Kupfersalze schmuzig grün.

Wenn man eine Lösung von butyronsalpetersaurem Kali mit salpetersaurem Silber behandelt, so bildet sich ein Niederschlag von butyronsalpetersaurem Silber mit zwei Aequivalenten Basis. Dieses Salz, anfangs gelb, färbt sich schnell violett. Es ist in einer sehr grossen Menge Wasser löslich und krystallisirt durch freiwilliges Verdunsten der Flüssigkeit.

Die wässrige Lösung dieses Salzes zeigt bei Siedehitze eine ausgezeichnete Erscheinung, 1 Aequivalent Basis fällt nieder und wird durch 1 Aequivalent Wasser ersetzt, so dass aus der filtrir-

ten Flüssigkeit ein Salz krystallisirt, welches der Zusammensetzung des Kalisalzes entspricht.

Chlorbutyron.

Destillirt man das Butyron mit Phosphorsuperchlorid, so wird es sofort angegriffen; es bildet sich Phosphorsäure und nebenbei entwickelt sich Salzsäure; die Flüssigkeit, welche überdestillirt, besitzt einen charakteristischen Geruch und enthält bedeutende Mengen von Chlor. Um jedoch ein vollendetes Product zu erhalten, muss man die Flüssigkeit sehr oft mit Phosphorsuperchlorid destilliren, denn die Einwirkung auf die letzten Spuren des Butyrons findet nur mit Schwierigkeit statt.

Man reinigt endlich die Substanz nach Art der zusammengesetzten Aetherarten.

Eigenschaften. Es ist eine ungefärbte durchsichtige Flüssigkeit, viel leichter als das Wasser, in welchem es unlöslich ist; es löst sich in Alkohol in allen Verhältnissen, besitzt einen eigenthümlichen penetranten Geruch, ist brennbar und brennt mit einer grüngeränderten Flamme. Es kommt zum Sieden bei 116°. Seine Lösung in Alkohol wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd getrübt, wenn man sie aber angezündet hat, zum Rückstand dieses Reagens hinzugefügt, so werden bedeutende Mengen Chlor als Chlorsilber gefällt.

Zusammensetzung. Seine Analyse führte zu folgender Formel:

$$C_{14} H_{18} Cl,$$

welche 4 Volumen Gas entspricht.

Nichtsdestoweniger giebt die Analyse doch ein wenig zu viel Kohle und zu wenig Chlor, als die Formel erfordert; diess muss man wahrscheinlich einer kleinen Quantität nicht veränderten Butyrons zuschreiben. Das Studium der verschiedenen Reactionen des Butyrons und der neuen Verbindungen, welche hieraus hervorgehen, werden der Gegenstand neuer Untersuchungen sein, welche ich nächstens unternehmen zu können hoffe und welche diese Abhandlung ergänzen werden.

LXIV.
Ueber die Producte der trocknen Destillation des Drachenblutes *).

Von

A. Glénard u. *Ch. Boudault.*

(*Journal de Pharmacie et de Chimie*, *Oct.* 1844. *p.* 250.)

Wird Drachenblut der Einwirkung von Wärme in einer Retorte unterworfen, so schmilzt es anfangs und bis 210° giebt es nur Wasser ab, welches Lakmuspapier röthet und Brenzessigsäure und etwas Benzoësäure enthält. Ueber dieser Temperatur bläht sich das Harz auf und fängt an sich zu zersetzen. Es entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxydgas; Wasser wird fortwährend gebildet, dicke weisse Dämpfe zeigen sich und eine ölartige, schwärzlich-rothe Flüssigkeit sammelt sich in der Vorlage. In der Retorte bleibt eine leichte, glänzende und irisirende Kohle, welche ungefähr 40 Proc. des Gewichts vom angewandten Harze beträgt.

Die ölige Flüssigkeit, welche man so erhält, ist ein Gemisch von mehreren Körpern, die von dem verschiedenen Grade der Zersetzung des Harzes abhängen. Wir haben zwei Kohlenwasserstoffe, die wir *Dracyl* und *Draconyl* nennen, Benzoësäure und eine flüssige Verbindung, welche, mit Kali behandelt, Benzoësäure liefert, daraus erhalten. Wir werden nun diese verschiedenen Körper, in der Ordnung, wie sie die Destillation zeigt, beschreiben.

I. Dracyl.

Destillirt man das eben besprochene gefärbte Oel von Neuem, indem man die Temperatur nach und nach erhöht, und trennt das, was unter 180 Grad übergeht, so erhält man eine Flüssigkeit, die leichter als Wasser, mehr oder weniger gefärbt ist, und die alles Dracyl und Draconyl enthält. Destillirt man sie ein- oder zweimal mit Wasser, so wird sie völlig farblos. Um das Dracyl daraus abzuscheiden, muss man das Gemisch mehrmals allein bei der

---

*) Im vergangenen Jahre haben wir bereits eine ziemlich umfassende Arbeit über diesen Gegenstand bekannt gemacht, in welcher wir das Dracyl und die daraus entstehenden Körper beschrieben. Zweifel über die Reinheit und demnach auch über die Zusammensetzung dieser Körper veranlassten uns, die Versuche noch einmal zu wiederholen. Wir sind zu Resultaten gelangt, die wir hier anführen wollen.

möglichst niedrigen Temperatur destilliren, ohne es in's Sieden zu bringen. Das Draconyl, welches nicht flüchtig ist, bleibt in grosser Menge in der Retorte zurück. Da es jedoch im Dampfe des Dracyls sehr löslich ist, so enthält dieses immer eine kleine Menge, wovon man es durch einfache Destillation nicht trennen kann; man muss es über Stücken von Kali destilliren oder es einige Augenblicke mit Kalistücken kochen lassen und dann destilliren. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man das Dracyl rein. Das Kali hielt das Draconyl zurück, ohne, wie es scheint, mit diesem eine Verbindung einzugehen. Es scheint es nur in der Art zu verändern, dass es unlöslich in Dracyl wird.

Man kann auch, um diese Körper zu trennen, wie wir es machten, das Gemisch in einem fetten Oel auflösen und der Wärme aussetzen. Das Dracyl verflüchtigt sich und das Draconyl bleibt gänzlich bei dem fetten Oele. Dieses Verfahren kann aber nur dann angewandt werden, wenn man auf das Draconyl verzichten will; denn die physikalischen Eigenschaften des letzteren Körpers verhindern, es den Operationen zu unterwerfen, welche nöthig sein würden, um es von der fetten Substanz zu trennen.

Das Dracyl ist rein, wenn es nicht mehr von Kali verändert wird.

In diesem Zustande erscheint es mit folgenden Eigenschaften. Es ist eine farblose, sehr flüssige Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, ähnlich dem des Benzins, von brennendem Geschmack; es ist leichter als Wasser; sein specifisches Gewicht ist 0,864 bei 23 Grad; es ist sehr flüchtig und verdampft vollständig an der Luft; bei 106 Grad bleibt es völlig im Kochen; bei einer Kälte von —20 Grad erlitt es keine Veränderung; es bricht das Licht stark; es ist unlöslich in Wasser, aber es theilt ihm seinen Geruch mit; in Alkohol, Aether, in fetten und ätherischen Oelen ist es auflöslich; es brennt mit russender Flamme.

Mit Kupferoxyd analysirt, gab es folgende Resultate:

1) 0,3585 Grm. Substanz gaben 0,283 Wasser und 1,200 Kohlensäure.
2) 0,360 Substanz gaben 0,285 Grm. Wasser und 1,205 Kohlensäure.
3) 0,408 Grm. Substanz gaben 0,323 Wasser und 1,365 Kohlensäure.

Diess giebt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C =	91,28	91,27	91,23
H =	8,76	8,78	8,79.

Die Zahlen führen auf die Formel $C_{14}H_{16}$, woraus sich in 100 Theilen ergeben würde:

C = 91,30
H = 8,70.

Specifisches Gewicht des Dampfes.

Temperatur der Wage	23°
Barometerstand	760 Mm.
Temperatur des Dampfes	180°
Volumen des Ballons	351 CbC.
Gewicht des Dampfes	0,899 Grm.
Gewicht eines Litre Dampf	4,244
spec. Gew., auf die Luft bezogen	3,264.

Rechnet man nach der Formel $C_{14}H_{16}$, indem man voraussetzt, dass die Elemente zu 4 Volumen condensirt sind, so findet man, dass das specifische Gewicht sein musste 3,246, welches gut mit dem gefundenen 3,264 und mit der oben angenommenen Formel stimmt.

Das Kalium ist ohne Einwirkung auf das Dracyl; Luft und Sauerstoff verändern es sogar beim Erwärmen nicht. Es absorbirt Chlor unter Entwickelung von Wärme. Es absorbirt nicht Chlorwasserstoffsäure. Gewöhnliche Schwefelsäure reagirt wenig auf dasselbe, aber rauchende Schwefelsäure löst es auf, wobei es sich färbt. Gewöhnliche Salpetersäure greift es in der Kälte gar nicht und in der Wärme nur schwierig an; rauchende Salpetersäure wirkt selbst in der Kälte sehr energisch darauf ein.

Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das Dracyl. Mischt man rauchende Schwefelsäure mit Dracyl, so löst sich dieses auf und färbt sich. Lässt man das Gemisch einige Stunden ruhig stehen, so beendigt sich die Einwirkung und man findet kleine Krystalle in der Flüssigkeit. Bei Zusatz von Wasser löst sich Alles auf; sättigt man den Ueberschuss der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, so findet man in der abfiltrirten Flüssigkeit ein sehr lösliches Barytsalz, welches, im luftleeren Raume abgedampft, in krystallinischen Schuppen anschiesst. Die in

diesem Salze enthaltene Säure ist wahrscheinlich Dracylschwefelsäure, welche der Benzoënschwefelsäure analog sein würde, die Deville als Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzoën, einen Kohlenwasserstoff isomer mit dem Dracyl, beschrieben hat. Die dracylschwefelsauren Salze sind übrigens den benzoënschwefelsauren Salzen ganz ähnlich; diess rechtfertigt bis zu einem gewissen Puncte die Art und Weise der Betrachtung derselben. Uebrigens beschränken sich unsere Beobachtungen über diese Einwirkung auf die geringe Zahl von Thatsachen, welche angeführt sind.

Die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das Dracyl zeigt bemerkenswerthe Erscheinungen, woraus Körper hervorgehen, die nach den Verhältnissen der angewandten Säure und nach der Temperatur, bei welcher die Einwirkung geschah, verschieden sind. Der erste dieser Körper ist das *Nitrodracyl*, welches man auf folgende Art erhält. Man giesst rauchende Salpetersäure tropfenweise zu Dracyl, wobei man Sorge trägt, dass sich das Gemisch nicht erhitze. Das Dracyl färbt sich und löst sich in der Säure auf, indem es einen starken Geruch nach bittern Mandeln annimmt; es entwickeln sich weder rothe Dämpfe noch Kohlensäure. Sobald das Dracyl vollständig aufgelöst ist, hört man auf Salpetersäure zuzusetzen und man behandelt die Auflösung mit einer grossen Menge Wasser. Die überschüssige Salpetersäure löst sich auf und das Nitrodracyl sinkt als eine rothe Flüssigkeit zu Boden. Man wäscht es mit vielem Wasser, bis es nicht mehr sauer ist und reinigt es durch eine Destillation mit Wasser. Das so erhaltene Nitrodracyl ist eine Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von gelber Farbe; es hat den Geruch von Bittermandelöl und Nitrobenzin; es besitzt, wie das letztere, einen zuckersüssen Geschmack; es ist unlöslich in Wasser, theilt diesem aber seinen Geruch mit; es löst sich in Alkohol und Aether; es ist auflöslich in Kali, woraus es durch eine Säure gefällt wird. Es brennt mit russender Flamme und verbreitet dabei einen Geruch nach Benzoë. Mit Kali in der Wärme behandelt, giebt es Ammoniak und ausserdem Wasserstoff, wie das Bittermandelöl. Das Nitrodracyl wird durch die Wärme verändert; der Destillation unterworfen, lässt es immer einen Rückstand, und das überdestillirte Product besitzt nicht mehr dieselbe Zusammensetzung. Denn *in der That*, wir analysirten mehrmals destillirtes Nitrodracyl und

fanden jedesmal bemerkliche Differenzen in den relativen Verhältnissen des Kohlenstoffes und Stickstoffes; jede Destillation bewirkte eine Vermehrung des Kohlenstoffes und eine Verringerung des Stickstoffes. Man darf daher das Nitrodracyl nicht über freiem Feuer destilliren; es ist hinreichend, dasselbe mit Wasser zu destilliren und es dann über Chlorcalcium zu trocknen, welches es überdiess nicht auflöst.

Die Analyse dieses Körpers, der, wie eben angeführt, gereinigt war, gab folgende Resultate:

I. 0,3585 Grm. Substanz gaben 0,170 Grm. Wasser und 0,8085 Kohlensäure.

II. 0,439 Substanz gaben 40 CbC. Stickstoff.

Diess giebt in 100 Theilen:

C = 61,50
H = 5,26
N = 10,40
O = 22,84.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_{14}H_{14}N_2O_4,$$

welche geben würde:

C = 61,25
H = 5,10
N = 10,32
O = 23,33.

Das Nitrodracyl würde daher Dracyl $C_{14}H_{16}$ sein, in welchem 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent Untersalpetersäure ersetzt wäre, wie diess folgende Gleichung zeigt:

$$C_{14}H_{16} + N_2O_5 = C_{14}H_{14}N_2O_4 + H_2O.$$

Die Zusammensetzung des Nitrodracyls rechtfertigt die Wahl, welche wir für die Formel $C_{14}H_{16}$ trafen, um 1 Aequivalent Dracyl vorzustellen. Es repräsentirt in der That einestheils 4 Volumina Dampf, und anderntheils verliert diese Menge 1 Aequivalent Wasserstoff und nimmt 1 Aequivalent Untersalpetersäure auf.

Nitrodracylsäure. Die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das Dracyl beschränkt sich nicht blos auf die Erzeugung des Körpers, den wir eben beschrieben.

Behandelt man Dracyl mit einer grossen Menge rauchender Salpetersäure und erhitzt man das Gemisch, so zeigt sich eine

sehr lebhafte Reaction, wobei sich Kohlensäure und rothe Dämpfe in Menge entwickeln. Destillirt man das Gemisch bis auf ungefähr den vierten Theil der Flüssigkeit ab, so erhält man beim Erkalten eine krystallinische Masse, die, mit siedendem Wasser behandelt, an dieses einen krystallisirenden sauren Körper abgiebt; zugleich scheidet sich das Nitrodracyl ab und sinkt in der Flüssigkeit zu Boden. So oft wir grosse Mengen von Salpetersäure auf Dracyl einwirken liessen, beobachteten wir diese vollkommene Reaction, welche sowohl Kohlensäure und rothe Dämpfe, so wie Nitrodracyl und die Säure, die wir *Nitrodracylsäure* nennen, lieferte. Wie die Analyse zeigen wird, tritt diese Säure nach ihrer Zusammensetzung aus der Dracylreihe heraus.

Die so erhaltene Nitrodracylsäure ist nicht rein; sie ist mit einer gewissen Menge Nitrodracyl imprägnirt, welches ihr den Geruch mittheilt und sie am Krystallisiren verhindert. Man befreit sie durch mehrmaliges Krystallisiren in Wasser davon.

Im reinen Zustande erkennt man sie an folgenden Eigenschaften: Sie ist weiss, glänzend, krystallisirt in kleinen feinen, sternförmig gruppirten, sehr leichten prismatischen Nadeln. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser; siedendes Wasser löst nur eine geringe Menge davon auf; bei $+70^\circ$ fängt sie an zu krystallisiren und bei $+60^\circ$ ist schon der grössere Theil niedergefallen. Sie ist sehr löslich in Alkohol; auf einem Platinblech erhitzt, wobei sie einen starken, durchdringenden Geruch verbreitet und einen kaum bemerkbaren kohligen Rückstand lässt, sublimirt sie in feinen, leichten und glänzenden Krystallen.

Gegen Basen verhält sich die Nitrodracylsäure wie eine schwache Säure; sie treibt Kohlensäure aus; sie wird von allen starken Säuren aus ihren Auflösungen niedergeschlagen; aus concentrirten Lösungen fällt die Säure als eine weisse, amorphe Masse nieder.

Die nitrodracylsauren Salze mit alkalischer Basis können direct durch Sättigen der Säure mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali erhalten werden; sie sind leicht löslich. Die andern Salze können entweder durch doppelte Zersetzung, oder auch dadurch erhalten werden, dass man die Säure mit reinem oder kohlensaurem Oxyde in Wasser kochen lässt. In Eisenoxydulsalzen bewirkt die Nitrodracylsäure einen weissen Niederschlag, der durch Kochen roth wird. Die Eisenoxydsalze bewirken

keinen Niederschlag. Nitrodracylsaures Kupferoxyd zeigt sich in der Form eines grünen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Pulvers. Das nitrodracylsaure Bleioxyd krystallisirt in vollkommen weissen, schönen strahligen Nadeln; es ist ziemlich löslich in Wasser. Das Silbersalz ist ziemlich löslich; es bildet warzenförmige Krystalle. Die nitrodracylsauren Salze schmelzen auf glühenden Kohlen.

Bei der Analyse gab die Nitrodracylsäure folgende Resultate:

1) 0,398 Grm. Substanz gaben 0,1225 Wasser und 0,760 Kohlensäure.
2) 0,366 Grm. Substanz gaben 0,116 Wasser und 0,706 Kohlensäure.
3) 0,384 gaben 30 CbC. Stickstoff bei 21,5° und 0,76 Barometerstand.

Diess giebt:

	I.	II.	III.
C =	52,07	52,60	—
H =	3,41	3,51	—
N =	—	—	8,0
O =	—	35,39	—

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_{16}H_{12}O_4N_2O_4,$$

welche für die Zusammensetzung in 100 Theilen geben würde:

C =	53,28
H =	3,32
N =	7,90
O =	35,50.

Vergleicht man das durch diese Formel gegebene Atomgewicht mit dem durch die Sättigungscapacität dieser Säure gefundenen, so sieht man leicht, dass die von uns angenommene die wahrscheinlichste ist.

In der That gaben 0,3595 Grm. krystallisirtes und vollkommen getrocknetes Bleisalz 0,206 Grm. völlig weisses schwefelsaures Bleioxyd, welches demnach 0,1515 Bleioxyd und 0,242 trockner Säure entspricht, woraus man das Aequivalent der Säure findet zu 2227; das berechnete Aequivalent würde sein 2252; diese beiden Zahlen differiren wenig von einander.

Wenn man übrigens, wie wir es versucht haben, in der angenommenen Formel eine Veränderung vornehmen wollte, wäre

diess für den Stickstoff oder den Sauerstoff, so gelangt man stets zu Resultaten, bei welchen Versuch und Theorie sich so entfernen, dass man nothwendig zu der angeführten Formel $C_{14}H_{12}O_4N_2O_4$ zurückkehrt.

Will man die Nitrodracylsäure dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$, aus dem sie entstand, anschliessen, so sieht man, dass sie aus der Dracylreihe austritt. Die reichliche Entwickelung von Kohlensäure, die Erzeugung von Nitrodracyl, welches beständig die Bildung dieses Körpers begleitet, geben uns bis zu einem gewissen Puncte über diese Thatsache Rechenschaft, aber sie erlauben uns nicht, deutlich das Band zu sehen, welches die Nitrodracylsäure an das Dracyl reiht.

II. *Draconyl.*

Wir haben gezeigt, dass, indem man das rohe Product der Zersetzung des Drachenblutes bei 180° destillirt, man eine Flüssigkeit erhält, die aus zwei Kohlenwasserstoffen, dem Dracyl und dem Draconyl, besteht; wir wollen jetzt den letztern Körper kennen lernen. Destillirt man das Gemisch dieser zwei Substanzen unter seinem Siedepuncte, dass demnach der grösste Theil des Dracyls übergegangen ist, so bleibt in der Retorte eine zähe Flüssigkeit, welche Draconyl ist, das durch eine geringe Menge Dracyl in Auflösung geblieben ist. Um diese zwei Substanzen zu trennen, giesst man das Gemisch in Alkohol, welcher das Dracyl löst; das Draconyl, das in demselben unlöslich ist, schlägt sich als ein ungefärbtes, weiches Harz wie Terpentin nieder; man wäscht es mehrere Mal mit Alkohol, hierauf setzt man es im Trockenofen einer Temperatur von 150° aus, um es von allen flüchtigen Substanzen, die es enthalten könnte, zu befreien; hierbei rührt man es oft um, um das Abdampfen zu beschleunigen.

Das Draconyl, in dem Moment, als man es niederschlägt, ist weich und erhärtet, je nachdem es rein wird. Es ist vollkommen weiss; aber um es so zu erhalten, muss man das Gemisch des Dracyls und Draconyls mehrere Mal mit Wasser destilliren und fast sofort darauf die Trennung anstellen. Denn wenn auch diese Körper getrennt unveränderlich sind, so sind sie diess vereint keineswegs. Das Gemisch verändert sich schnell, selbst in gut verschlossenen Flaschen, und diese Veränderung zeigt sich durch eine anfangs gelbe, hierauf rothe Färbung, die immer tie-

fer wird. Das aus einem solchen Product gezogene Draconyl würde stark gefärbt sein. Im reinen Zustande ist das Draconyl fest, ungefärbt, von glänzendem, perlmutterglänzendem Ansehen; es brennt mit russender Flamme. In Wasser, Alkohol, Aether, Kali ist es unlöslich, doch löst es sich in den fetten und ätherischen Oelen beim Erwärmen und fällt beim Erkalten daraus wieder nieder.

Die Analyse dieses Körpers gab folgende Resultate:

1) 0,3965 Substanz gaben 0,280 Wasser und 1,3455 Kohlensäure.

2) 0,382 Substanz gaben 0,273 Wasser und 1,2935 Kohlensäure.

3) 0,318 Substanz gaben 0,224 Wasser.

Diess giebt in Procenten:

	I.	II.	III.
C =	92,53	92,33	—
H =	7,85	7,93	7,8.

Die Zusammensetzung des Draconyls entspricht der eines Kohlenwasserstoffes, in welchem auf 1 Aequivalent Wasserstoff = 12,5, 2 Aequivalente = 150 Kohlenstoff kommen würden. In der That, indem man nach der Formel C_2H_2 die Zusammensetzung berechnet, findet man:

	Berechnet.	Gefunden.
C =	92,30	92,33
H =	7,70	7,93.

Das Draconyl würde daher mit dem Quadricarbür von Faraday C_8H_8, mit dem Benzin $C_{12}H_{12}$, dem Cinnamin $C_{16}H_{16}$ isomer sein. Wir haben nicht das Aequivalent desselben mittelst des specifischen Gewichtes des Dampfes bestimmen können, weil dieser Körper nicht flüchtig ist. Aber die Untersuchung seiner Verbindungen, welche es mit der Schwefelsäure giebt, führte uns darauf, es mit der Formel $C_{14}H_{14}$ zu bezeichnen.

Obgleich das Draconyl in der Zusammensetzung einen Kohlenwasserstoff vorstellt, so besitzt es doch nicht die allgemeinen Eigenschaften, welche diese Reihe von Körpern auszeichnen. Es ist nicht flüchtig; gleichwohl kann es mit einem andern Kohlenwasserstoff zugleich destillirt werden.

Kalte Schwefelsäure zeigt keine Einwirkung auf diesen Körper, aber in der Wärme löst sie ihn unter Schwarzwerden und

Entwickelung von schwefligsaurem Gas auf. Flüssige Chlorwasserstoffsäure wirkt nicht darauf ein. Gewöhnliche Salpetersäure greift es nicht an.

Beim Erhitzen des Draconyls mit rauchender Salpetersäure löst es sich unter Entwickelung von rothen Dämpfen auf. Die mit Wasser behandelte Lösung lässt einen weissen klumpigen Körper niederfallen, den wir mit dem Namen *Nitrodraconyl* bezeichnen. Man wäscht ihn mit vielem Wasser, um ihn von dem Ueberschuss der Säure zu befreien, und trocknet ihn. Es ist ein Körper von gelblichem, pulvrigem Ansehen, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, in Kali und in den Säuren. Er schmilzt auf glühenden Kohlen und verbreitet beim Verbrennen einen Geruch nach bittern Mandeln.

Bei der Analyse gab er folgende Resultate:

1) 0,4085 Substanz gaben 0,9205 Kohlensäure und 0,171 Wasser.
2) 0,385 Substanz gaben 0,8684 Kohlensäure und 0,158 Wasser.
3) 0,6975 Substanz gaben 65 CbC. Stickstoff bei 21° und bei 75,95 Barometerstand.

Diess giebt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C =	61,4	61,5	—
H =	4,64	4,55	—
N =	—	—	10,7
O =	2,33	—	—

Aus diesen durch die Analyse gelieferten Zahlen findet man die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O_4$, welche zeigt, dass das Draconyl, wenn es $C_{14}H_{14}$ ist, 1 Aequivalent Wasserstoff verliert und dafür 1 Aequivalent Untersalpetersäure aufnimmt.

Das Nitrodraconyl scheint das einzige Product der Einwirkung der Salpetersäure auf das Draconyl zu sein. Wenigstens besteht dieser Körper stundenlang in der concentrirtesten Säure, selbt dann, wenn Wärme einwirkt.

Unter dem Einfluss der Wärme zeigt das Draconyl einen neuen Fall von isomerer Umwandlung. In der That, wenn man einige Stücke in einer an beiden Enden verschlossenen Röhre erhitzt, so wandeln sie sich schnell in eine flüchtige, gelbliche Flüssigkeit um, ohne einen sichtbaren Rückstand zu lassen und

ohne Gase zu entwickeln, während, wenn man eine etwas beträchtliche Menge in einer Retorte zur Trockniss destillirt, die Umwandlung nicht so rein erfolgt; man findet stets einen, allerdings sehr geringen Rückstand, welcher ohne Zweifel von der ungleichen Vertheilung der Wärme in der Masse herrührt, und der flüssige Körper enthält stets mehrere Substanzen. Destillirt man diesen Körper nochmals, so erhält man einen neuen Kohlenwasserstoff, welcher dieselbe Zusammensetzung wie das Draconyl hat. Er ist flüssig, leichter als Wasser, von starkem Geruch, der gänzlich von dem des Dracyls verschieden ist, siedet wie das Cinnamin bei 140° und besitzt dieselbe Zusammensetzung, welche uns voraussetzen lässt, dass er mit dem letztern Körper isomer ist. In der That, wir fanden bei der Analyse 92,3 Kohlenstoff und 7,8 Wasserstoff. Wir bedauern, nicht eine grössere Menge davon gehabt zu haben, um es genauer zu untersuchen.

III. Letzte Producte der trocknen Destillation des Drachenblutes.

Wir kennen jetzt die Producte, welche das rohe Oel des Drachenblutes bis zu einer Temperatur von 180° liefert; es bleibt uns nun noch übrig, von denen zu sprechen, welche bei einer höhern Temperatur übergehen. Indem wir die Destillation fortsetzten, bis nur Kohle in der Retorte blieb, so erhielten wir eine Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von starkem widrigem Geruch und von gelber, sich schnell in's Rothe und zuletzt in's Schwarze umwandelnder Farbe. Diese Flüssigkeit ist ein Gemisch von Benzoësäure und einem sauerstoffhaltigen Oele. Lässt man es mit in Wasser suspendirter Kreide digeriren, so bildet sich ein Kalksalz, welches, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, eine krystallisirbare Säure niederfallen lässt, an der wir alle physikalischen und chemischen Eigenschaften der Benzoësäure erkannten. Man befreit es so von dem grössten Theile der Benzoësäure, welche es enthält; durch mehrmalige Destillation reinigt man es völlig. Diess ist dann eine ziemlich flüssige, ungefärbte Flüssigkeit, von starkem Geruch, schwerer als Wasser, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es ist sehr veränderlich an der Luft.

Bei 200° siedet es. Dieser Körper ist besonders darum merkwürdig, dass er unter Einwirkung von Kali sich in zwei

andere Körper zerlegt, deren einer die Benzoësäure und der andere eine eigenthümliche flüssige Verbindung ist. Diese Reaction liess uns denselben als eine Art Aether betrachten, der sich unter dem Einfluss einer stärkern Base zersetzt.

Diese Verbindung scheint der von Deville bei der trocknen Destillation des Tolubalsams erhaltenen analog zu sein, die er als Benzoë-Aether betrachtet. Jedoch die Analyse, die wir angestellt haben, erlaubt uns bis jetzt nicht, sie so anzusehen. Wir erhielten ungefähr 6 Proc. Kohlenstoff mehr, als die Zusammensetzung des Benzoë-Aethers angiebt. Es würde daher eine eigenthümliche Substanz sein, die untersucht zu werden verdient, aber die kleine Menge Substanz erlaubte uns nicht, eine Untersuchung zu unternehmen.

Die trockne Destillation des Drachenblutes liefert also: Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, zwei Kohlenwasserstoffe, das Dracyl und Draconyl, Benzoësäure, Aceton und ein sauerstoffhaltiges Oel, welches unter Einfluss von Kali Benzoësäure liefern kann. Das Dracyl ist ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$, der durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure die Verbindung $C_{14}H_{14}N_2O_4$ bildet, welche bei einer andern Periode der Einwirkung Nitrodracylsäure $C_{14}H_{12}O_4N_2O_4$ erzeugt. Das Draconyl ist eine Art künstlichen Kautschuks, welches mit derselben Säure eine ähnliche Umwandlung erleidet, mit dem Unterschiede, dass die Einwirkung auf der ersten Stufe stehen bleibt.

LXV.

Ueber die Einwirkung der Säuren und Basen auf den Brechweinstein.

Von

Dr. *E. Schweizer* in Zürich.

Ueber die Zusammensetzung des Brechweinsteins sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden; nach der fast allgemein angenommenen ist er $= KO, \bar{T} + Sb_2O_3, \bar{T}$. Mit dieser

Formel im Widerspruch stand aber immer das Verhalten dieser Verbindung zu Basen und Säuren, indem in beiden Fällen Antimonoxyd ausgeschieden wird, das letztere daher in denselben zum Theil die Rolle einer Säure, zum Theil die einer Basis zu spielen schien.

Schon Wallquist (Berz. Lehrb. 3. Aufl. Bd. 4. S. 710) äusserte die Vermuthung, dass der Brechweinstein ein Doppelsalz mit zwei Säuren sei, worin das Kali zwischen Weinsäure und Antimonoxyd gleich vertheilt wäre. Am citirten Orte ist angegeben, die Ansicht stimme mit der Erfahrung überein, dass Alkalien kein Antimonoxyd ausscheiden, allein diese Erfahrung ist nicht richtig; dagegen sprechende Angaben finden sich in Gmelin's Handbuch Bd. II. S. 78 und Mitscherlich's Lehrb. Bd. 2. S. 457, auch kann man sich durch den einfachen Versuch sogleich von dem Gegentheil überzeugen.

Stein unternahm in neuester Zeit eine Untersuchung über die Einwirkung von Jod auf Brechweinstein, die er in diesem Journale Bd. XXX. S. 48 mittheilte. Die Resultate, die er erhielt, bestimmten ihn zu der Ansicht, dass in dem Brechweinstein die Hälfte des Antimonoxyds als Säure mit Kali verbunden sei. — Stein betrachtet hiernach den Brechweinstein als ein Tripelsalz $= KO, \bar{T} + Sb_2 O_3, \bar{T}_3 + KO, Sb_2 O_3$.

Nach dieser Formel liesse sich denn auch die Thatsache, dass sowohl durch Säuren als durch Basen Antimonoxyd ausgeschieden wird, leicht erklären: die Säuren fällen den Theil des Antimonoxyds, der mit Kali verbunden ist, während die Basen es der Weinsteinsäure entziehen und ausscheiden.

Im ersteren Falle müsste der neutrale Brechweinstein von Knapp $KO, \bar{T} + Sb_2 O_3, \bar{T}_3$, gebildet werden, im letzteren Falle würden 4 At. weinsteinsaure Salze $KO \bar{T} + 3 RO \bar{T}$ entstehen, die mit $KO, Sb_2 O_3$ verbunden sein könnten.

Stein hat es zwar wahrscheinlich gemacht, dass bei der Einwirkung von Jod auf Brechweinstein wirklich der neutrale Brechweinstein entsteht, nach seiner Formel daher nur das Antimonoxyd-Kali zersetzt wird, allein die Bildung dieser Verbindung bei der Einwirkung von Basen auf Brechweinstein, so wie der angeführten Producte bei der Einwirkung von Säuren, ist bis jetzt nicht nachgewiesen worden, so sehr auch dadurch die aufgestellte Formel constatirt würde.

Ohne mich von irgend einer bestimmten Ansicht leiten zu lassen, unternahm ich nun eine Untersuchung über das Verhalten der Basen und Säuren zu dem Brechweinstein, hauptsächlich in Beziehung auf die dabei entstehenden Producte, um die Ansichten über die Constitution dieser Verbindung zu prüfen.

Zur Ausmittelung dieses Gegenstandes schien es mir am passendsten, auf der einen Seite die Reaction des Ammoniaks, auf der andern die der Salpetersäure zu untersuchen, indem das Antimonoxyd, welches sich durch diese Reagentien einmal ausgeschieden hat, beinahe vollkommen unlöslich in einem Ueberschusse derselben ist, und ein Ueberschuss der beiden Stoffe, da sie flüchtig sind, aus der Flüssigkeit durch Erwärmen entfernt werden kann. Die Reactionen des Ammoniaks und der Salpetersäure konnte ich demnach analytisch verfolgen, während ich diess z. B. bei Anwendung von Kali und Salzsäure oder Schwefelsäure nicht wohl im Stande gewesen wäre.

Verhalten des Ammoniaks zu Brechweinstein.

Bringt man Ammoniak zu einer ziemlich gesättigten Lösung von Brechweinstein, so trübt sich die Flüssigkeit nach ein paar Minuten, es entsteht ein flockiger Niederschlag von Antimonoxyd, der sich nach und nach vermehrt; in der Wärme erscheint der Niederschlag sogleich.

Um bedeutende Quantitäten von Producten zu erhalten, zersetzte ich auf diese Weise eine beträchtliche Menge von Brechweinstein.

Als sich der Niederschlag nicht mehr vermehrte, wurde er abfiltrirt; die durchgelaufene Flüssigkeit reagirte aber noch stark auf Antimonoxyd. Sie wurde abgedampft, wobei sich nach und nach ein krystallinisches Salz ausschied, das ich an seinen Eigenschaften und durch die Analyse als Weinstein erkannte. (In 100 Theilen wurden gefunden 24,44 Proc. Kali.)

Den Rückstand behandelte ich hierauf mit Wasser, es blieb viel Weinstein zurück. Die concentrirte Lösung zeigte einen starken Antimongehalt, daher ich vermuthete, es sei ein bestimmtes antimonoxydhaltiges Product gebildet worden.

Ich dampfte die Lösung wieder zur Trockniss ein und behandelte den Rückstand wieder mit wenig Wasser, wobei sich von Neuem Weinstein ausschied. Diese Operationen wiederholte ich

mehrmals und fand jedesmal eine Bildung von Weinstein; zugleich bemerkte ich beim Abdampfen eine fortwährende Entwickelung von Ammoniak.

Es musste also ein leichtlösliches Salz vorhanden sein, das schon in der Wärme des Wasserbades sich theilweise zerlegte, wobei sich Ammoniak entwickelte und in demselben Maasse Weinstein abgeschieden wurde.

Da ich offenbar mit einem Gemenge von zwei verschiedenen Verbindungen zu thun hatte, so suchte ich diese zu trennen, hauptsächlich aber die antimonoxydhaltige Verbindung zu isoliren, allein alle Versuche, die ich in dieser Beziehung anstellte, waren vergebens. Ich suchte daher auf einem anderen Wege zum Ziele zu gelangen.

Ich löste eine geringere Menge von Brechweinstein in Wasser, versetzte die Lösung mit einem Ueberschuss von starkem Ammoniak und liess das Ganze mehrere Tage stehen.

Die von dem Antimonoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Weingeist versetzt, wobei sich ein starker krystallinischer Niederschlag bildete, der auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen und nachher durch starkes Pressen vollständig getrocknet wurde.

Es wurde auf diese Weise ein schneeweisses krystallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches Salz erhalten, bestehend aus Weinsäure, Kali und Ammoniak, mit einem geringen Gehalt an Antimonoxyd, der offenbar kein wesentlicher Theil war, sondern von einer geringen Menge von unzersetztem Brechweinstein herrührte.

Beim Erhitzen der Lösung des Salzes schied sich unter Ammoniakentwickelung Weinstein aus; im festen Zustande in etwas höherer Temperatur erhitzt, konnte die Verbindung fast vollständig in Weinstein übergeführt werden. Dieses Verhalten beweist hinreichend, dass die Verbindung das bekannte Doppelsalz von weinsteinsaurem Kali mit weinsteinsaurem Ammoniak war, $= KO, \bar{T} + NH_3, \bar{T}$.

Dasselbe kann aus dem Brechweinstein einfach dadurch entstehen, dass das Antimonoxyd ausgeschieden wird und an die Stelle desselben das Ammoniak tritt.

Dass diess in der That die ganze Reaction des Ammoniaks auf Brechweinstein ist, zeigt folgender Versuch auf's Deutlichste.

Ich löste 2 Grm. Brechweinstein in Wasser auf und behandelte die Lösung auf die angegebene Weise mit Ammoniak. Der Niederschlag von Antimonoxyd wurde auf ein gewogenes Filter gebracht, gut ausgesüsst und so lange auf dem Wasserbade getrocknet, bis er nichts mehr an Gewicht verlor. Ich erhielt 43,35 Proc. $Sb\,O_3$. In die abfiltrirte Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff geleitet, um das noch darin enthaltene Antimon auszufällen, und aus dem Schwefelantimon auf bekannte Weise das Antimonoxyd bestimmt; dasselbe betrug nur 1,1 Proc. Beide Bestimmungen gaben 44,45 Proc. $Sb_2\,O_3$, nach Dumas enthält der Brechweinstein 44,86 Proc. $Sb_2\,O_3$.

Die von dem Antimonoxyd getrennte Flüssigkeit verhielt sich ganz wie eine Lösung von weinsaurem Kali-Ammoniak.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass das Ammoniak *alles* Antimonoxyd auszuscheiden im Stande ist, wenn man berücksichtigt, dass das Antimonoxyd nicht ganz unlöslich in Ammoniak ist.

Der Grund, warum bei obigen Versuchen nach der Einwirkung des Ammoniaks immer noch eine bedeutende Menge Antimonoxyd in der Flüssigkeit vorhanden war, liegt darin, dass das Ammoniak die Zersetzung des Brechweinsteins nur langsam bewerkstelligt; je grösser daher die angewandte Quantität des letztern ist, desto schwieriger ist es, desto mehr Zeit erfordert es, die Zersetzung vollständig bis zu Ende zu bringen.

Das Verhalten des Ammoniaks spricht also ganz zu Gunsten der gewöhnlichen Ansicht über die Constitution des Brechwein steins.

Verhalten des Brechweinsteins zur Salpetersäure.

Salpetersäure bringt in Brechweinstein sogleich einen starken Niederschlag von Antimonoxyd hervor, der sich in der Wärme vermehrt. Je mehr Brechweinstein genommen wird, desto länger dauert es, bis die Zersetzung beendigt ist, wie bei der Einwirkung des Ammoniaks.

Da ich im Anfange immer mit grössern Mengen Brechweinstein operirte, so war es mir lange nicht möglich, zu einem bestimmten Endresultate zu gelangen. Immer erhielt ich nach Entfernung des abgeschiedenen Antimonoxyds eine Flüssigkeit, die noch einen bedeutenden Gehalt von Antimon zeigte, was mich

vermuthen liess, es sei eine neue Antimonoxyd-Verbindung gebildet worden.

Um diese zu finden, dampfte ich die Auflösung ein, wobei das sich neuerdings abscheidende Antimonoxyd abfiltrirt wurde, und erhielt zuletzt nach vollständiger Entfernung der überschüssigen Salpetersäure ein weisses, in Wasser leicht lösliches Salz, das aus Antimonoxyd, Kali, Weinsäure und Salpetersäure bestand und beim Erhitzen von selbst abbrannte.

Es war ein Gemenge, denn durch Behandlung mit Weingeist konnte beinahe der ganze Gehalt an Salpetersäure entfernt werden; die rückständige antimonhaltige Verbindung brannte beim Erhitzen nicht mehr ab.

Um letztere ganz rein zu erhalten, zersetzte ich eine neue Quantität Brechweinstein so lange mit Salpetersäure in der Wärme, bis kein Antimonoxyd mehr abgeschieden wurde, und versetzte hiernach die Auflösung mit viel Weingeist, wobei sich ein starker flockiger Niederschlag bildete. Derselbe wurde auf dem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst und durch starkes Pressen bei gelinder Wärme getrocknet.

Bei der Analyse des pulverförmigen Salzes erhielt ich ein Resultat, das sich so sehr der Zusammensetzung des Brechweinsteins näherte, dass ich vollkommen überzeugt bin, die fragliche Antimonverbindung war nichts Anderes als noch unzersetzter Brechweinstein, mithin der oben erwähnte Rückstand, bestehend aus Salpetersäure, Weinsäure, Antimonoxyd und Kali, ein Gemenge von unzersetztem Brechweinstein mit den wirklichen Zersetzungsproducten.

Um die Natur der letztern zu erfahren, unterwarf ich eine geringere Menge von Brechweinstein (8 Gr.) der Zersetzung, da diese bei grösseren Quantitäten sich nur auf einen Theil erstreckt.

Dabei bemerkte ich, dass die letzten Theile von Antimonoxyd, die in der Wärme ausgeschieden wurden, sich nach und nach wieder lösten. Den auf oben angegebene Weise erhaltenen Rückstand behandelte ich nun mit Weingeist von 80 Proc. und dampfte die Lösung zur Trockniss ein. Die rückständige krystallinische Masse reagirte stark sauer und brannte beim Erhitzen ab.

Sie wurde mit Wasser behandelt, wobei eine kleine Menge von *Weinstein* zurückblieb, und die concentrirte Lösung wieder abgedampft. Dabei schieden sich Krystalle aus, die als Salpeter

erkannt wurden; die davon getrennte, stark saure Mutterlauge hinterliess nach völliger Verdunstung eine beträchtliche Quantität von beinahe reiner *Weinsäure.* Die Producte der Zersetzung waren also: Antimonoxyd, Weinstein, Weinsäure, Salpeter.

Die Reaction der Salpetersäure auf den Brechweinstein ist daher folgende: Das Antimonoxyd wird durch die Salpetersäure als basisch-salpetersaures Antimonoxyd abgeschieden; es wird *Weinstein* gebildet, dieser bleibt aber in der überschüssigen Salpetersäure gelöst. In der Wärme wird ein grosser Theil des Weinsteins durch die Salpetersäure zerlegt, indem *Weinsteinsäure* abgeschieden und *Salpeter* gebildet wird.

Da nicht aller Brechweinstein zu gleicher Zeit zerlegt wird, so scheidet sich in der Wärme fortwährend basisch-salpetersaures Antimonoxyd aus, das durch freie Weinsäure wieder aufgelöst wird.

Die Zersetzung des Brechweinsteins geht um so leichter und schneller vor sich, je geringer die Quantität und verdünnter die Lösung ist; grössere Mengen in concentrirten Lösungen werden nur theilweise zersetzt; die Zersetzung wird um so mehr gehemmt, um so weiter sie vorwärts geschritten ist, so dass sie zuletzt beinahe ganz aufhört, obgleich ein bedeutender Theil von Brechweinstein noch vorhanden ist.

Dass diese Unvollständigkeit der Zersetzung nicht wesentlich zu der Reaction selbst gehört, sondern mehr von der Concentration, der Zunahme von Zersetzungsproducten abhängt, beweist folgender Versuch:

Ich liess auf eine verdünnte Lösung von 2 Gr. Brechweinstein Salpetersäure längere Zeit in der Kälte einwirken und bestimmte nachher die Menge des niedergeschlagenen Antimonoxyds. Es betrug 41,20 Proc., also annähernd den ganzen Antimonoxyd-Gehalt des Brechweinsteins.

Dass bei der Einwirkung der Säuren auf Brechweinstein Weinstein gebildet und ein basisches Salz des Antimonoxyds abgeschieden wird, bestätigte mir die Zersetzung des Brechweinsteins durch Salzsäure.

Salzsäure bringt in einer Lösung von Brechweinstein sogleich einen dicken käsigen Niederschlag von basischem Chlorantimon hervor, der in einem Ueberschuss von Säure sich wieder löst.

Die von dem Niederschlage getrennte Lösung wurde bis zur Sirupsdicke abgedampft und der Rückstand mit Weingeist vermischt. Der von der weingeistigen Lösung getrennte Niederschlag wurde hierauf mit Wasser gekocht, aus welchem nach der Filtration eine bedeutende Menge von *Weinstein* herauskrystallisirte. Derselbe enthielt in 100 Theilen 24,76 Kali.

Aus diesen Versuchen geht also mit Bestimmtheit hervor:

1) Dass bei der Einwirkung von Basen auf Brechweinstein *alles* Antimonoxyd ausgeschieden wird und an die Stelle desselben eine entsprechende Menge der Basis tritt.
2) Dass bei der Einwirkung von Säuren auf Brechweinstein *alles* Antimonoxyd durch die Säure als ein basisches Salz gefällt wird, während *doppelt-weinsteinsaures Kali* entsteht.
3) Dass demnach die ganze Menge von Antimonoxyd im Brechweinstein als *Basis* vorhanden, mithin die für den Brechweinstein angenommene Formel $KO, \bar{T} + Sb_2\,O_3, \bar{T}$ richtig ist.

LXVI.

Notiz über das Kohlenoxydgasgebläse.

Von

F. Reich.

Wenn man ein Gemenge von 2 Vol. Kohlenoxydgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zu einer engen Oeffnung ausströmen lässt, so schlägt die Flamme nicht nur nicht zurück in das Reservoir, sondern verlöscht sogar von selbst, sobald das Gas mit einiger Geschwindigkeit ausströmt. Deshalb ist diese Entzündung mit keiner Gefahr einer Explosion verbunden, und da das genannte Gasgemenge eben so viel Wärme in demselben Volumen wie Knallgas entwickelt, so kann man dadurch vortheilhaft das Knallgasgebläse mit gemengten Gasen ersetzen.

Entwickelt man das Kohlenoxydgas nach Fownes aus Kaliumeisencyanür und Schwefelsäure, wobei ich bemerken will, dass die Säure auf einmal in einem geräumigen Kolben aufzugiessen und dann zu erhitzen ist, bis die Gasentwickelung lebhaft wird, worauf das Feuer auf einige Zeit ganz entfernt werden muss, —

so erhält man aus 100 Grm. Blutlaugensalz 31633 Cubikcentimeter (1,39 Dresdner oder 0,92 Pariser Cubikfuss) Kohlenoxydgas und bedarf dazu 58 Grm. chlorsaures Kali zur nöthigen Sauerstoffgasmenge.

Wenn man das Gebläse benutzen will, muss man dicht vor die Mündung des Ausströmungsrohres eine kleine Spiritusflamme anbringen. Da dieselbe ein Zurückschlagen der Entzündung bewirken kann, wenn man den Hahn zudreht, weil alsdann die Rohrmündung möglicher Weise so heiss wird, dass auch das Innere sich entzündet, so ist es rathsam, nicht sogleich an der gewöhnlichen Ausströmungsmündung des Gasometers das Gas zu entzünden, sondern an dieses erst noch eine bis auf eine angemessene Oeffnung zugeblasene Glasröhre anzubringen, wodurch man auch die Bequemlichkeit erhält, das Rohr etwas bewegen zu können. Wirklich habe ich einmal bemerkt, dass das Gas in der Röhre zurückbrannte, aber ohne Geräusch und an der Hahnmündung des Gasometers verlöschend. Nimmt man die Entzündungslampe hinweg, ehe man den Hahn schliesst, so scheint dieses Zurückbrennen nicht einzutreten; auch glaube ich nicht, dass es durch eine Röhre, die auf eine grössere Länge eng genug ist, wie z. B. die Hahnöffnung des Gasometers, jemals zurückbrennt.

Hinsichtlich der Wirkung dieses Gebläses kann ich genaue Vergleichungen mit dem Knallgasgebläse nicht liefern, da ich letzteres nur mit zwei Recipienten und dem Doppelhahne in Anwendung gebracht habe. Es scheint mir jedoch die Wirkung wenigstens nicht geringer, da ich mit dem gewöhnlichen Drucke eines Gasometers 1,25 Grm. Platin aus einzelnen Kugeln auf einer Unterlage von Magnesit leicht zu einem einzigen Korne vereinigt und Quarz geschmolzen habe. Die Ausströmungsöffnung war 0,5 Millimeter weit.

LXVII.
Ueber das Chlorophyll.

Von

G. J. Mulder.

(*Scheikund. Onderzoek. II. Deel, S.* 482. Vom Verf. mitgetheilt.)

Nachdem ich eine sehr grosse Menge von Blättern in Arbeit genommen habe, ist es mir endlich geglückt, so viel Blattgrün,

welches frei von allem Fett oder Wachs war, zu erhalten, dass ich damit eine Elementaranalyse anstellen konnte.

Das Verfahren, nach welchem das reine Blattgrün dargestellt wurde, ist dasselbe, welches Berzelius (Annalen der Pharmacie, XXVII. S. 296) angegeben hat. Pappelblätter werden mit Aether einige Tage lang ausgezogen, der Aether abfiltrirt und abdestillirt; der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht und filtrirt. Beim Erkalten setzt sich eine bedeutende Menge Wachs ab, welche durch Filtration abgeschieden wird. Die alkoholische Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, der Rückstand von Neuem in warmem Alkohol aufgelöst, welcher beim Erkalten eine neue Menge Wachs absetzt; auch dieses wird durch ein Filtrum abgeschieden und der Alkohol zur Trockne eingedampft.

Das nun Zurückbleibende wird mit starker Salzsäure bei der gewöhnlichen Temperatur digerirt. Die schön grüne Auflösung wird durch Asbest klar filtrirt und einige Stücke reiner Marmor hineingelegt. Das Chlorophyll wird hierdurch unauflöslich. Auf einem Filtrum wird es gesammelt und darauf, mit etwas Verlust, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen, bis dieses durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird.

Das reine Chlorophyll, welches auf dem Filtrum zurückblieb, verlor lufttrocken bei 102° sehr wenig Wasser.

0,274 gaben 0,550 CO_2 und 0,119 Aq.

Es entwickelte sich offenbar während der Analyse Stickstoff. Die Menge des im Chlorophyll enthaltenen ist folgende:

0,2615 gaben:

124,5 CbC. Stickstoff vor der Verbrennung bei 12,5° u. 767,6 Mm.
137 CbC. Stickstoff nach der Verbrennung bei 9° und 768,6 Mm.

	Gefunden.		At.	Berechnet.
C =	55,51	1375,87 *)	18	55,81
H =	4,82	112,32	18	4,55
N =	6,68	177,04	2	7,19
O =	32,99	800,00	8	32,45
		2465,23.		

*) Hr. Mulder bedient sich noch immer bei seinen Berechnungen der Analysen für das Atomgewicht des Kohlenstoffes der Zahl 76,4. Ist seine Methode der Verbrennung genau, so müssen hierdurch ungenaue Zahlen herbeigeführt werden. D. Red.

Eine zweite Verbrennung, jedoch nur mit 0,1645 ausgeführt, gab 0,326 CO_2 oder 54,80 C. Der Wasserstoff konnte bei einer so kleinen Menge unmöglich genau sein; das gefundene Wasser betrug 0,0745 oder 5,03 H. Die Fehler bei der letzten Verbrennung mussten in dieser Art auftreten, so dass diese letzte zur Bestätigung der ersten dienen kann.

Während ich diese Resultate mittheile, Resultate von Untersuchungen, die ich auf keine andere Weise controliren konnte, weil alle anderen Blätter zu wenig Ausbeute für eine Analyse gaben, darf ich nicht verschweigen, dass hierdurch die Zusammensetzung des Chlorophylls keineswegs festgestellt worden ist. Man bedarf von sehr verschiedenen Pflanzen grosser Quantitäten zu seiner Zerlegung, will man seine Zusammensetzung mit Sicherheit erfahren. Die Jahreszeit hat mich in der Bereitung von Blattgrün anderer Blätter in genügender Menge verhindert. Gleichwohl kam in seinen Eigenschaften das der Birnen- und Fliederblätter mit dem der Pappelblätter vollkommen überein, Eigenschaften, welche von Berzelius so gut angegeben worden sind, dass ich nichts hinzufügen kann. (Siehe hierüber meine Physiologische Chemie, 4. Lieferung.)

Wie unsicher wir also in der Kenntniss über die Zusammensetzung und Constitution des Blattgrüns noch bleiben, so habe ich doch geglaubt, diese Untersuchungen veröffentlichen zu dürfen. Sie verweisen gänzlich das Chlorophyll aus der Reihe der Fette, Wachse und Harze und setzen es in eine Classe mit den stickstoffhaltigen Körpern. Aus diesen Versuchen, namentlich in Verbindung mit der von Berzelius entdeckten Eigenschaft, durch Wasserstoff im *statu nascenti* farblos zu werden, sehen wir, dass das Blattgrün mit den indigoartigen Stoffen in eine Reihe gesetzt werden muss.

Mit diesen und mit den zum Benzoyl gehörigen Stoffen verdient das Blattgrün hauptsächlich und ausführlich verglichen zu werden.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1844.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XXXI — XXXIII.

A.

Acadiolit, über denselben, Thomson XXXI, 499.

Ackererde, über die Bestandtheile derselben, Mulder XXXII, 321. Ueber die Condensation des Stickstoffes der Atmosphäre in derselben und über das Ernährungsvermögen der organischen Bestandtheile des Bodens für die Pflanzen, Mulder XXXII, 344.

Adlerexcremente, über dieselben, Völckel Nw.*) XXXII, 511.

Agaricus piperatus, Notiz über den Mannitgehalt desselben, Chamillenöl, Bereitung der Harnsäure und Zusammensetzung der Kartoffelasche, Nw. XXXI, 512.

Albumin, über Entstehung desselben in den Pflanzen, Liebig Nw. XXXIII, 383.

Alkalien, über die Einwirkung derselben auf das Wachs, Warington und Francis XXXII, 282. *Kohlensaure*, über die Zersetzung derselben und des Kohlensäuregases durch das Sonnenlicht, Draper XXXI, 21.

Alkalische Basen, über die Verbindung zweier neuer platinhaltiger, Reiset XXXIII, 321.

Alkohol, über die Einwirkung der Borsäure auf denselben und den Holzgeist, Ebelmen XXXIII, 63.

Allanit, zweite Fortsetzung der Untersuchungen über denselben, den Gadolinit etc., Scheerer Nw. XXXII, 510.

Alligator, Untersuchung der Muskeln eines, Schlossberger Nw. XXXII, 511.

Allotropie, über die einfacher Körper, Berzelius Nw. XXXI, 511. Ueber dieselbe bei einfachen Körpern, Berzelius Nw. XXXII, 511.

Alloxansäure, über dieselbe, Gregory XXXII, 281.

Alloxanschweflige Säure, über dieselbe, Gregory XXXII, 280.

Alloxantin, über dasselbe, Gregory XXXII, 276.

Aluminit, Mittheilung über Aluminit bei Halle, Steinberg XXXII, 495. Ueber denselben und die verschiedenen bei Halle gefundenen Varietäten desselben, Marchand XXXIII, 6.

Ameisensäure, über die Dichtigkeit der Dämpfe derselben, der Essigsäure und Schwefelsäure, Bineau XXXIII, 423.

*) Nw. bedeutet Literarische Nachweisungen.

Amid, über die Bereitung und Zusammensetzung eines neuen, erhalten durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Oele und Fette, Boullay' XXXII, 223.

Ammoniak, Wirkung des flüssigen auf mehrere chromsaure Verbindungen aus der Magnesia-Gruppe, Malaguti und Sarzeaux XXXI, 186. Ueber die Einwirkung desselben auf Platinchlorür, Peyrone Nw. XXXIII, 127. Ueber die Einwirkung desselben auf Brechweinstein, Schweizer XXXIII, 472. *Benzoësaures*, über die Zersetzung desselben durch die Wärme, Fehling Nw. XXXI, 512. *Dialursaures*, über dasselbe, Gregory XXXII, 277. *Euxanthinsaures*, über dasselbe, Erdmann XXXIII, 200. *Komensaures*, über dasselbe, Stenhouse XXXIII, 359. *Mannit-schwefelsaures*, über dasselbe, Knop und Schnedermann XXXIII, 415. *Saures thionsaures*, über dasselbe, Gregory XXXII, 279. *Schwefelsaures*, über das wasserfreie, Rose Nw. XXXI, 512 und XXXII, 310. *Schwefligsaures*, über das wasserfreie, Rose Nw. XXXI, 512. *Zuckersaures*, über dasselbe, Heintz XXXII, 271.

Ammoniaksalze, über einige Versuche hinsichtlich der Anwendung von flüssigem Dünger und von Ammoniaksalzen zur Unterstützung verschiedener Culturen, und über das Zusammenpressen der Getreidefelder und des Graslandes durch die Chaussee-Walze, Schattenmann XXXII, 25.

Amylmercaptan, über dasselbe, Krutzsch XXXI, 1.

Amylon, Versuche über dasselbe, Scharling Nw. XXXII, 511. Ueber dasselbe und einige seiner Verbindungen, Carolles XXXIII, 439.

Amyloxyd-Bisulfocarbonat, Erdmann XXXI, 4.

Anatas, über denselben, Rose XXXII, 301.

Andalusit, über denselben, Erdmann XXXI, 166. *Schwedischer*, über denselben, Svanberg XXXI, 168.

Anilin, über eine neue Art der Bereitung desselben, Laurent XXXII, 286.

Antimon, Analyse einer Legirung von demselben und Zinn, Chevallier und Lassaigne XXXI, 372. Arsenfreies und Scheidung des Arseniks vom Nickel, Liebig Nw. XXXII, 512.

Antimonoxyd, über die Entschwefelung der Metalle im Allgemeinen, angewandt auf die Bereitung der Schwefelsäure, und besonders über die Entschwefelung desselben, Rousseau XXXII, 62. *Milchsaures*, über dasselbe, Lepage XXXI, 378.

Apiin, über eine neue Pflanzensubstanz (Apiin), Braconnot XXXI, 60.

Apophyllensäure, über dieselbe, Wöhler XXXI, 428.

Arrot, A. R., über eine Reihe von Doppelsalzen, welche Natron, Magnesia und Schwefelsäure enthalten XXXIII, 372.

Arsenik, neues Verfahren zur Ermittelung desselben, Fresenius und Babo Nw. XXXII, 511.

Arseniksinter, über denselben, ein neues Mineral, Heimann XXXIII, 95.

Asaron, über dasselbe, Schmidt XXXIII, 221.

Aeschynit, über die Zusammensetzung des von Miask, Hermann XXXI, 89.

Athamantin, über dasselbe, Winckler und Schnedermann XXXIII, 39. Ueber dasselbe, das Limon und die Analyse einer thierischen Concretion, Wöhler XXXIII, 39. Verhalten desselben zur Chlorwasserstoffsäure, Winckler und Schnedermann XXXIII, 41. Verhalten desselben zur schwefligen Säure, Winckler und Schnedermann XXXIII, 47. Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe, Winckler und Schnedermann XXXIII, 47. Verhalten desselben zu den Alkalien, Winckler und Schnedermann XXXIII, 48. Ueber dasselbe, Schnedermann und Winckler Nw. XXXIII, 383.

Aethogen, über dasselbe, Balmain XXXII, 494.

Aethyloxyd, *milchsaures*, über dasselbe, Lepage XXXI, 377.

Aethyl-Sulfocarbonat, über dasselbe, Schweizer XXXII, 254.

B.

Badeschwamm, über die Zusammensetzung desselben, Croockewit Nw. XXXI, 512.

Bagration, Fürst Pierre, über die Eigenschaft des Cyankaliums und des Cyaneisenkaliums, die Metalle aufzulösen XXXI, 367.

Bailleul, Untersuchungen über die blaue Milch XXXI, 448.

Balmain, W. H., über das Aethogen XXXII, 494.

Baltimorit, über denselben, Thomson XXXI, 498.

Bamlit, über denselben, Erdmann XXXI, 165.

Barreswill, über die oxydirende Einwirkung des chlorsauren Kali's auf neutrale Substanzen XXXI, 481.

Barreswill, s. Bernard.

Barwood- oder *Camwood-Holz*, über dasselbe, Preisser XXXII, 146.

Baryt, *essigschwefelsaurer*, über denselben, Melsens XXXII, 74. *Holzschwefelsaurer*, über denselben, Carolles XXXII, 434. *Jodsaurer*, über denselben, Millon XXXI, 464. *Mannitschwefelsaurer*, über denselben, Knop und Schnedermann XXXII, 415. *Zuckersaurer*, über denselben, Heintz XXXII, 271.

Baudrimont, über das Königswasser und einen eigenthümlichen Körper, welchem es seine hauptsächlichsten Eigenschaften verdankt XXXI, 478. Derselbe und Saint-Ange, M., über die physiologische Erscheinung bei Bebrütung des Eies XXXII, 125.

Baumhauer, E. H. von, Analyse der Samen des *Phytelephas Ruiz et Pavon* und Abscheidung der Cellulose aus den Pflanzentheilen XXXIII, 204. Chemische Untersuchung über die Zusammensetzung der harten Schalen der Früchte einiger Pflanzenhäute und des Flachses XXXII, 210.

Baumhauer, E. T. W. von, Analyse einiger Sorten von Ochsenblut XXXII, 289.

Baumwolle, über die Vereinigung derselben mit den Farbstoffen, Crum XXXII, 164.

Becquerel, über die elektro-chemische Ueberziehung der Metalle mit Oxyden XXXIII, 65.

Beetz, über die Oxyde des Kobalts und deren Verbindungen mit Kohlensäure XXXII, 317.

Benzoësäure, Darstellung derselben, Stenhouse Nw. XXXIII, 384.

Berlin, N. J., über das sogenannte Kauharz und die in demselben gefundene neue Säure XXXI, 214.

Bernard, C., und Barreswill, physiologische Untersuchungen über die nährenden Substanzen XXXIII, 58.

Bernstein, über die Zersetzung desselben durch die Hitze, Pelletier und Walter XXXI, 114.

Bernsteinsäure, über dieselbe, Fehling Nw. XXXI, 512.

Bescherer, J., neues Vorkommen des Kupfer-Uranglimmers im Schwarzburger Thale im Fürstenthume Schwarzburg-Rudolstadt XXXII, 497.

Bidard, s. Girardin.

Bildbronze, s. Statuenbronze.

Bineau, A., über die Dichtigkeit der Dämpfe der Essigsäure, Ameisensäure und Schwefelsäure XXXIII, 423.

Bischof, Gustav, über Sumpf- und Grubengas, Bildung der Stein- und Braunkohlen, über Kohlensäure-Exhalationen und Bildung der Sauerquellen XXXI, 321. Ueber einen in einer Steinkohlengrube durch schädliche Exhalationen stattgefundenen Unglücksfall, nebst allgemeinen Bemerkungen über die Natur solcher Exhalationen XXXI, 343.

Bitterwasser, über das von Friedrichshall, Creuzburg XXXI, 182.

Bixeïn, über dasselbe, Preisser XXXII, 159.

Bixin, über dasselbe, Preisser XXXII, 157.

Blattgrün, s. Chlorophyll.

Blausäure, über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Ferrocyankalium und über die medicinische Blausäure, Thaulow XXXI, 234.

Blei, die erste Anwendung desselben zur Eudiometrie, XXXII, 493.

Bleiglanz, über Umwandlung von Bleivitriol in denselben durch organische Substanzen, Kersten XXXI, 491.

Bleioxyd, *essigschwefelsaures*, über dasselbe, Melsens XXXII, 76. *Holzschwefelsaures*, über dasselbe, Carolles XXXII, 432. *Komensaures*, über dasselbe, Stenhouse XXXIII, 360. *Mannitschwefelsaures*, über dasselbe, Knop und Schnedermann XXXII, 415. *Mekonsaures*, über dasselbe, Stenhouse XXXIII, 354. *Pikrinsalpetersaures*, über dasselbe, Marchand XXXII, 43. *Schwefelsaures*, über das in der käuflichen Schwefelsäure aufgelöste und die Unfällbarkeit seines Metalles als Sulfür durch Schwe-

felwasserstoff, Dupasquier XXXI, 417. *Stärkeschwefelsaures*, über dasselbe, Carolles XXXIII, 444. *Weinsaures*, über dasselbe, Werther XXXII, 401. *Zuckersaures*, über dasselbe, Heintz XXXII, 272.

Bleivitriol, über Umwandlung desselben in Bleiglanz durch organische Substanzen, Kersten XXXI, 491.

Bleiweiss, Untersuchungen über die Mittel, eine Substanz zu bereiten, welche kein Blei enthält und dasselbe in den technischen Gewerben ersetzt, Ruolz XXXII, 33.

Blondeau, s. Carolles.

Blut, über eine neue Methode für die Analyse desselben und über die chemische Constitution der Blutkörperchen, Figuier XXXIII, 432.

Blutanalysen, Hoffmann Nw. XXXII, 511.

Blutkörperchen, über eine neue Methode für die Analyse des Blutes und über die chemische Constitution derselben, Figuier XXXIII, 432.

Bödeker, über das Idryl XXXIII, 249.

Boden, Versuche über die Fruchtbarmachung desselben durch Ammoniaksalze, salpetersaure und andere stickstoffhaltige Verbindungen, Kuhlmann XXXII, 9. Bemerkungen zu einer Stelle der Abhandlung: Versuche über die Fruchtbarmachung des Bodens durch Ammoniaksalze etc., Boussingault XXXII, 22.

Boden- und Aschen-Analysen, Levi Nw. XXXIII, 127.

Boräther, über denselben, Ebelmen XXXIII, 63.

Borsäure, über die Einwirkung derselben auf den Alkohol und den Holzgeist, Ebelmen XXXIII, 63.

Bouchardat, über die optischen Eigenschaften des Salicins, des Phlorrhizins und des Cnicins XXXII, 86.

Boudault, s. Glénard.

Boullay, über die Bereitung und Zusammensetzung eines neuen Amids, erhalten durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Oele und Fette XXXII, 223.

Boussingault, Bemerkungen zu einer Stelle der Abhandlung: Versuche über die Fruchtbarmachung des Bodens durch Ammoniaksalze etc. XXXII, 22. Vergleichende Analyse der von einer Turteltaube genossenen Nahrung und der ausgeschiedenen Excremente, zur Feststellung der Frage: ob bei der Respiration der Körnerfresser Stickstoff ausgehaucht werde? XXXIII, 173. S. a. Payen.

Braconnot, über eine neue Pflanzensubstanz (Apiin) XXXI, 60.

Brasilin, über dasselbe, Preisser XXXII, 135.

Brechweinstein, über die Einwirkung der Säuren und Basen auf denselben, Schweizer XXXIII, 470.

Brod, über die Resultate der Brodgährung und über den nährenden Werth desselben und des Mehles verschiedener Länder, Thomson XXXI, 188.

Brodgährung, über die Resultate derselben und über den nährenden Werth des Brodes und Mehles verschiedener Länder, Thomson XXXI, 188.

Brogniart, Alex., und Malaguti, über den Ursprung und die Zusammensetzung der Kaoline oder der Porcellanerden XXXI, 129.

Brom, über die Verbindungen, welche durch Einwirkung desselben auf spiroylige Säure entstehen, Heerlein XXXII, 65.

Brookit, über denselben, Rose XXXII, 299.

Buijs Ballot, C. H. D., über das Xyloïdin XXXI, 209.

Butter, über die flüchtigen Säuren derselben, Lerch Nw. XXXI, 512.

Buttersäure, Umwandlung von Fibrin in dieselbe, Wurtz XXXII, 501. Zur Darstellung derselben, Schubert XXXIII, 256.

Butyron, über dasselbe, Chancel XXXIII, 454.

Butyronsalpetersäure, über dieselbe, Chancel XXXIII, 456.

Butyronsalpetersaure Salze, über dieselben, Chancel XXXIII, 457.

C.

Cadmiumoxyd, *milchsaures*, über dasselbe, Lepage XXXI, 378. *Zuckersaures*, über dasselbe, Heintz XXXII, 272.

Cahours, A., über die Dichtigkeit des Essigsäuredampfes bei verschiedenen Temperaturen XXXIII, 427.

Calcium, über das Atomgewicht desselben, Erdmann und Marchand XXXI, 257.

Calvert, F. C., und Ferrand, E., über die Vegetation, vom chemischen Gesichtspuncte betrachtet XXXI, 15.

Campher, derselbe ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Bernstein, Döpping Nw. XXXII, 511.

Camwood-Holz, s. Barwood-Holz.

Caporcianit, über denselben, Svanberg XXXI, 167.

Carbazot, über denselben, Thaulow XXXI, 223.

Carmin, über dasselbe, Preisser XXXII, 150.

Carolles, Blondeau de, über die Holzfaser und einige ihrer Verbindungen XXXII, 427. Ueber das Amylon und einige seiner Verbindungen XXXIII, 439.

Carthameïn, über dasselbe, Preisser XXXII, 142.

Carthamin, über dasselbe, Preisser XXXII, 141.

Catechusäure, über dieselbe, Cooper XXXIII, 429.

Cellulose, über dieselbe, Fromberg XXXII, 198.

Cement, über die chemische Zusammensetzung des rheinischen (Trass, Dukstein), Elsner XXXIII, 21.

Chalkolith, s. Kupfer-Uranglimmer.

Chancel, G., über die Producte der trocknen Destillation des buttersauren Kalkes XXXIII, 453.

Chemische Constitution, über den Zusammenhang zwischen derselben und einigen physikalischen Eigenschaften bei flüssigen Verbindungen, Kopp Nw. XXXII, 511.

Chemisches Laboratorium, das der Universität Leipzig, Erdmann XXXI, 65.

Chemische Notizen, Schubert XXXIII, 253.

Chevallier und Lassaigne, Analyse einer Legirung von Zinn und Antimon XXXI, 372.

Chevandier, E., Untersuchungen über die Elementarzusammensetzung der verschiedenen Holzarten und über den jährlichen Ertrag eines Hectares Waldung XXXI, 441.

Chinon, über dasselbe, Wöhler XXXII, 416. Untersuchungen über dasselbe, Wöhler Nw. XXXIII, 383.

Chlor, über die Atomgewichte desselben, des Kaliums und des Silbers, Erdmann und Marchand XXXI, 272. Untersuchungen über die Producte der Einwirkung desselben auf den Essigäther und besonders über den Ueberchlor-Essigäther, Leblanc XXXII, 80. Ueber eine neue Verbindung des Schwefels mit demselben und dem Sauerstoff, Millon XXXIII, 380.

Chloranil, über die Verwandtschaft desselben mit dem Chlorchinoyl, Fritzsche XXXI, 218.

Chlorbutyron, über dasselbe, Chancel XXXIII, 458.

Chlorchinoyl, über die Verwandtschaft des Chloranils mit demselben, Fritzsche XXXI, 218.

Chlor-Chondrin, über dasselbe, Schröder XXXI, 364.

Chlordracyl, über dasselbe, Glénard und Boudault XXXI, 112.

Chlorhydrochinon, über dasselbe, Wöhler XXXII, 421.

Chlorkohlenstoff, über einige gepaarte Verbindungen desselben, Kolbe Nw. XXXII, 511.

Chlornaphtalinverbindungen, über die Producte der Einwirkung des Schwefelammoniums auf einige organische Körper, und über die copulirten Säuren derselben, Zinin XXXIII, 29.

Chlorophyll oder *Blattgrün*, über dasselbe, Preisser XXXII, 162. Ueber dasselbe, Mulder XXXIII, 478.

Chlorsalpetersäure, über dieselbe, XXXI, 480.

Chlorsulfochinon, über dasselbe, Wöhler XXXII, 425. *Braunes*, über dasselbe, Wöhler XXXII, 425. *Orangerothes*, über dasselbe, Wöhler XXXII, 425.

Chlorstickstoffsäure, über dieselbe, XXXI, 480.

Chlorunterschwefelsäure, über dieselbe, Millon XXXIII, 382.

Chlorzirkonium, über dasselbe, Hermann XXXI, 86.

Chlorzirkonium-Zirkonoxyd, *dreifach-basisches*, über dasselbe, Hermann XXXI, 87.

Chondrin, über dasselbe, Mulder XXXI, 286.

Chrom, Vorkommen desselben im Magneteisenstein von Seegen Mutter Gottes bei Altenberg, Kersten XXXI, 106.

Chromoxyd, über dasselbe, Krüger Nw. XXXI, 512. *Neutrales schwefelsaures*, über die Farbenveränderung, welche dasselbe in der wässerigen Auflösung durch Erhitzen erleidet, Krüger Nw. XXXI, 512.

Chromoxydhydrat, über die Erscheinungen beim Glühen desselben, Krüger XXXII, 383. Darstellung desselben, Schubert XXXIII, 254.

Chromsaure Verbindungen, Wirkung des flüssigen Ammoniaks auf mehrere aus der Magnesia-Gruppe, Malaguti und Sarzeaux XXXI, 186.

Claus, C., über den Platinrückstand XXXII, 479.

Cnicin, über die optischen Eigenschaften desselben, des Salicins und des Phlorrhizins, Bouchardat XXXII, 86.

Colin, über die Gegenwart des phosphorsauren Kalkes in den Weinen XXXIII, 62.

Concretion, Analyse einer thierischen, Wöhler Nw. XXXIII, 384.

Connel, Arthur, chemische Untersuchungen der Tagua-Nuss oder des vegetabilischen Elfenbeins XXXII, 441.

Cooper, John Thomas, über Catechusäure XXXIII, 429.

Cotarnin, über dasselbe, Wöhler XXXI, 426.

Creuzburg, H. Ch., über das Bitterwasser von Friedrichshall XXXI, 182.

Crum, Walter, über die Vereinigung der Baumwolle mit den Farbstoffen XXXII, 164.

Cumarin, Vorkommen desselben im Waldmeister, Kosmann XXXIII, 55.

Cyan, neues Verfahren, dasselbe zu bereiten, Kemp XXXI, 63.

Cyaneisenkalium, über die Eigenschaft desselben und des Cyankaliums, die Metalle aufzulösen, Bagration XXXI, 367.

Cyanit, über denselben, A. Erdmann XXXI, 166.

Cyankalium, über die Eigenschaft desselben und des Cyaneisenkaliums, die Metalle aufzulösen, Bagration XXXI, 367.

Cyankalium-Goldlösungen, über die Entstehung eines matt weissen Ueberzuges auf metallenen Gegenständen in denselben, Elsner XXXIII, 18.

Cyanoxysulfid, über dasselbe, Völckel Nw. XXXIII, 127.

Cyansilber, über die Zersetzungsproducte desselben, Thaulow XXXI, 220.

D.

Daguerre, über eine neue Methode, um die zur Aufnahme photographischer Bilder bestimmten Platten zu reinigen XXXI, 40.

Damour, A., über einen Obsidian aus Indien, welcher beim Durchsägen mit Detonation zersprang XXXI, 380. Derselbe und Descloiseaux, über die Vereinigung des Mellilits und des Humboldtilits zu einer und derselben Gattung XXXI, 502.

Davy, J., verschiedene Beobachtungen über die thierische Wärme XXXII, 509.
Descloiseaux, s. Damour.
Deville, H., über das Kreosot XXXII, 318. S. auch Pelletier.
Dialursäure, über dieselbe, Gregory XXXII, 278.
Doppelsalze, über eine neue Reihe von denselben, Poumarède XXXIII, 376.
Doppelt-Bromspiroyl, über dasselbe, Heerlein XXXII, 66. Verhalten des Schwefelwasserstoffes zu demselben, Heerlein XXXII, 68.
Drachenblut, über die trockne Destillation desselben, Glénard und Boudault XXXI, 111. Ueber die Producte der trocknen Destillation desselben, Glénard und Boudault XXXIII, 459.
Draconyl, über dasselbe, Glénard und Boudault XXXIII, 466.
Dracyl, über dasselbe, Glénard und Boudault XXXI, 112 und XXXIII, 459.
Draper, John W., über die Zersetzung des Kohlensäuregases und der kohlensauren Alkalien durch das Sonnenlicht XXXI, 21.
Dukstein, s. Cement.
Dumas und Edwards, Milne, über die Bildung des Wachses der Bienen XXXI, 5.
Dünger, über einige Versuche hinsichtlich der Anwendung von flüssigem und von Ammoniaksalzen zur Unterstützung verschiedener Culturen, und über das Zusammenpressen der Getreidefelder und des Graslandes durch die Chaussee-Walze, Schattenmann XXXII, 25.
Dupasquier, Alph., eudiometrisches Verfahren XXXI, 56. Ueber das in der käuflichen Schwefelsäure aufgelöste schwefelsaure Bleioxyd und die Unfällbarkeit seines Metalles als Sulfür durch Schwefelwasserstoff XXXI, 417.

E.

Ebelmen, über die Einwirkung der Borsäure auf den Alkohol und Holzgeist XXXIII, 63. Ueber die Kieselsäureäther XXXIII, 417.
Edwards, s. Dumas.
Ei, über die physiologischen Erscheinungen bei der Bebrütung desselben, Baudrimont und Saint-Ange XXXII, 125.
Eicheln, Analyse der Asche derselben, Kleinschmidt Nw. XXXIII, 127.
Einfach-Bromspiroyl, über dasselbe, Heerlein XXXIII, 67. Verhalten des Schwefelwasserstoffes zu demselben, Heerlein XXXIII, 68.
Eisen, über das Atomgewicht desselben, Svanberg und Norlin Nw. XXXII, 511. Ueber das Atomgewicht desselben, Erdmann und Marchand XXXIII, 1. Ueber das Atomgewicht desselben, Berzelius Nw. XXXIII, 127.

Eisenjodür, über dasselbe, Schubert XXXIII, 254.
Eisenoxyd, *komensaures*, über dasselbe, Stenhouse XXXII, 265. *Pyromekonsaures*, über dasselbe, Stenhouse XXXII, 260. *Weinsteinsaures*, über dasselbe, Werther XXXII, 399.
Eisenoxydoxydul, *schwefelsaures*, über dasselbe, Poumarède XXXIII, 376.
Eisenoxydul, *weinsteinsaures*, über dasselbe, Werther XXXII, 399. *Zuckersaures*, über dasselbe, Heintz XXXII, 271.
Eisenoxydsalze, über dieselben und die Mekonsäure, Stenhouse XXXIII, 355. Ueber die Reduction derselben durch vegetabilische Substanzen, Stenhouse Nw. XXXIII, 383.
Eisensäure, wer hat dieselbe zuerst gesehen? XXXII, 448.
Eisenstein, Vorkommen von Vanadin in einem, Kersten XXXI, 106.
Eiweiss, über das lösliche, Wurtz XXXII, 503.
Elfenbein, *vegetabilisches*, s. Tagua-Nuss.
Elsner, L., über das Härten des Gipses XXXI, 503. Ueber die Entstehung eines matt weissen Ueberzuges auf metallenen Gegenständen in Cyankalium-Goldlösungen XXXIII, 18. Ueber die chemische Zusammensetzung des rheinischen Cementes (Trass, Dukstein) XXXIII, 21. Ueber die Gefährlichkeit des Pyrophors aus Brechweinstein XXXIII, 27.
Erdmann, A., über einige neue nordische Mineralien XXXI, 165.
Erdmann, O. L., über Amyloxyd-Bisulfocarbonat XXXI, 4. Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig XXXI, 65. Ueber das *Jaune indien* und die darin enthaltene organische Säure (Euxanthinsäure) XXXIII, 190. Ueber den Ursprung des Purree XXXIII, 248. Derselbe und Marchand, R. F., über das Atomgewicht des Calciums XXXI, 257. Ueber die Atomgewichte des Chlors, des Kaliums und des Silbers XXXI, 272. Reaction auf Strychnin XXXI, 374. Ueber die Atomgewichte des Kupfers, des Quecksilbers und des Schwefels XXXI, 385. Ueber das Atomgewicht des Eisens XXXIII, 1.
Erythrit, über denselben, Thomson XXXI, 494.
Esmarkit, über denselben, Erdmann XXXI, 166.
Esparsette, Analyse der Asche der gemeinen, Buch Nw. XXXIII, 127.
Essigäther, Untersuchungen über die Producte der Einwirkung des Chlors auf denselben und besonders über den Ueberchlor-Essigäther, Leblanc XXXII, 80.
Essigsäure, Darstellung der krystallisirten, Melsens XXXIII, 419. Ueber die Dichtigkeit der Dämpfe derselben, der Ameisensäure und Schwefelsäure, Bineau XXXIII, 423.
Essigsäuredampf, über die Dichtigkeit desselben bei verschiedenen Temperaturen, Cahours XXXIII, 427.
Essigschwefelsäure, Untersuchung derselben, Melsens XXXII, 71.
Essigschwefelsaure Salze, über dieselben, Melsens XXXII, 74.
Euchroït, über denselben, Wöhler Nw. XXXIII, 383.

Eudialit, über die chemische Zusammensetzung desselben, Rammelsberg Nw. XXXIII, 383.
Eudiometrisches Verfahren, neues, Dupasquier XXXI, 56.
Euxanthinsäure, über dieselbe, Erdmann XXXIII, 192.
Euxanthinsaure Salze, über dieselben, Erdmann XXXIII, 199.
Euxanthon, über dasselbe, Erdmann XXXIII, 205.
Exhalationen, über einen in einer Steinkohlengrube durch schädliche Exhalationen stattgefundenen Unglücksfall, nebst allgemeinen Bemerkungen über die Natur solcher Exhalationen, Bischof XXXI, 343.

F.

Fadéieff, über einige Versuche, die in der Absicht unternommen wurden, das Explodiren des Schiesspulvers während des Aufbewahrens zu verhindern XXXIII, 363.
Farbstoffe, über die Vereinigung der Baumwolle mit denselben, Crum XXXII, 164.
Fäulniss, über das Wesen derselben und der Gährung, Helmholtz XXXI, 429.
Favre, P. A., über das Aequivalent des Zinks XXXI, 279. Ueber den Mannit und die Milchsäure XXXII, 362.
Feldspath, über einen von Bilin in Böhmen, Brogniart und Malaguti XXXI, 133. Ueber einen von Aue bei Schneeberg, Brogniart und Malaguti XXXI, 133. Ueber die Zusammensetzung des in den schwedischen Gebirgen vorkommenden und über die Bestandtheile des Hälleflinta's, Svanberg XXXI, 161.
Feldspathe, chemische Untersuchung einiger von Egersund, Kersten Nw. XXXIII, 383.
Feldspathporphyr von dem Gange ohnweit der Muldner Schmelzhütte, Kersten XXXI, 107.
Ferrand, s. Calvert.
Ferrocyankalium, über die Einwirkung der Schwefelsäure auf dasselbe und über die medicinische Blausäure, Thaulow XXXI, 234. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf dasselbe, Fownes Nw. XXXI, 512.
Feuerstein, über den färbenden Bestandtheil desselben, des Carneols und Amethysts, Heintz Nw. XXXI, 511.
Fibrin, Umwandlung desselben in Buttersäure, Wurtz XXXII, 501.
Fibrolit, über denselben, A. Erdmann XXXI, 166.
Figuier, über eine neue Methode für die Analyse des Blutes und über die chemische Constitution der Blutkörperchen XXXIII, 432.
Fischer, über das Silbersuperoxyd XXXII, 108. Ueber die Natur des sogenannten Silbersuperoxyds, ein Beitrag zur Geschichte des Silbers XXXIII, 237.
Fischerit, über denselben, ein neues Mineral, Hermann XXXIII, 285.
Flachs, chemische Untersuchung über die Zusammensetzung der harten Schalen der Früchte, einiger Pflanzenhäute und des Flachses, v. Baumhauer XXXII, 210.

Flachspflanze, über die chemische Beschaffenheit derselben und der Hanfpflanze, mit Rücksicht auf die Bedingungen ihres Wachsthums und ihrer Zurichtung, Kane XXXII, 354.

Flechten, chemisch-physiologische Untersuchung über dieselben, Knop XXXI, 196. Ueber das Parietin, einen gelben Farbstoff, und über die anorganischen Bestandtheile derselben, Thomson XXXIII, 210.

Flechtenarten, Untersuchung einiger, Rochleder und Heldt Nw. XXXI, 512.

Fluorzirkonium-Kalium, über dasselbe, Hermann XXXI, 88.

Fordos, M. J., und Gélis, A., über die Reaction einiger Säuren und besonders der schwefligen Säure auf die Metalle XXXI, 402.

Francis, W., Untersuchung des afrikanischen Guano XXXIII, 122.

Frémy, Edm., Untersuchungen über die Metallsäuren XXXI, 482. Ueber das Osmium XXXIII, 407.

Fritzsche, J., über Vierfach-Schwefelammonium XXXII, 313.

Fromberg, P. F. H., über die Pektinsäure XXXII, 179. Ueber die Metapektinsäure XXXII, 182. Ueber die Cellulose XXXII, 198.

Frösche, über die Respiration derselben, Marchand XXXIII, 129.

Früchte, chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung der harten Schalen derselben, einiger Pflanzenhäute und des Flachses, v. Baumhauer XXXII, 210.

Fruchtschiefer, chemische Untersuchung der Substanz der schwärzlichbraunen Concretionen in demselben, Kersten XXXI, 108.

Fumarsaure Salze, Untersuchung einiger und der Constitution der Fumarsäure, Rieckher Nw. XXXI, 512.

Fürstenberg, M., Analyse des Roggens und der Weizenkleie XXXI, 195.

Fusteïn, über dasselbe, Preisser XXXII, 161.

Fustin, über dasselbe, Preisser XXXII, 161.

G.

Gährung, über das Wesen derselben und der Fäulniss, Helmholtz XXXI, 429.

Galle, über die Constitution derselben, Theyer und Schlosser Nw. XXXI, 512. Beiträge zur Kenntniss derselben und deren Zersetzungsproducte, Theyer und Schlosser Nw. XXXII, 512. Mittheilungen über dieselbe, Platner Nw. XXXIII, 127.

Galvanographie, über die Fortschritte derselben, v. Kobell XXXIII, 390.

Gebirgsarten, über die chemische Zusammensetzung einiger sächsischer Mineralien und Gebirgsarten, Kersten XXXI, 103.

Gélis, s. Fordos.

Gerhardt, C., über die Producte der trocknen Destillation der Schwefelcyanmetalle XXXI, 438.

Getreideaschen, chemische Untersuchung einiger, Bichon Nw. XXXIII, 127.

Getreidefuselöl, Zusammensetzung desselben, Mulder XXXII, 219.
Gips, über das Härten desselben, Elsner XXXI, 503.
Gichtgase, Untersuchung der eines norwegischen Hohofens, Scheerer und Langberg Nw. XXXI, 511.
Girardin, J., und Bidard, Notizen über den Guano XXXII, 112.
Glas, über goldhaltiges, Splittgerber Nw. XXXI, 511. Einige Notizen über rothes und blaues, Schubarth XXXIII, 300.
Glénard und Boudault, über die trockne Destillation des Drachenblutes XXXI, 111. Ueber die Producte der trocknen Destillation des Drachenblutes XXXIII, 459.
Gobley, über das Vorkommen des Phosphors in dem Leberthrane des Rochens XXXIII, 374.
Gold-Cyanür, dasselbe und Kalium-Gold-Cyanür, Jewreinov XXXII, 242.
Goudoever, L. C. van, über die Zusammensetzung des Leimes XXXI, 313.
Gregory, William, über die Zersetzungsproducte der Harnsäure XXXII, 275.
Grubengas, über Sumpf- und Grubengas, Bildung der Stein- und Braunkohlen, über Kohlensäure-Exhalationen und Bildung der Sauerquellen, Bischof XXXI, 321.
Guajacen, über dasselbe, Pelletier und Deville XXXIII, 318.
Guajacharz, über dasselbe, Pelletier und Deville XXXIII, 316.
Guajacilwasserstoff, über denselben, Pelletier und Deville XXXIII, 317.
Guano, Notizen über denselben, Girardin und Bidard XXXII, 112. Bemerkungen über die Analyse der Herren Girardin und Bidard, Payen und Boussingault XXXII, 115. Ueber denselben, Poeppig XXXII, 117. Ueber den Xanthicoxydgehalt desselben, Unger XXXII, 507. Untersuchung des afrikanischen, Teschemacher XXXIII, 120. Untersuchung des afrikanischen, Francis XXXIII, 122.
Guanodünger, über den Einfluss desselben auf die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen, Vogel jun. Nw. XXXI, 512.
Gurkensaft, über die Säuren des gegohrenen, Marchand XXXII, 506.
Gymnit, über denselben, Thomson XXXI, 497.

H.

Halbfluorzirkonium-Kalium, über dasselbe, Hermann XXXI, 88.
Hälleflinta, über die Zusammensetzung des in den schwedischen Gebirgen vorkommenden Feldspathes und über die Bestandtheile des Hälleflinta's, Svanberg XXXI, 161.
Hämatin, über eisenfreies, Mulder XXXII, 186.
Hanfpflanze, über die chemische Beschaffenheit derselben und der Flachs-

pflanze, mit Rücksicht auf die Bedingungen ihres Wachsthums und ihrer Zurichtung, Kane XXXII, 354.

Hanfsamen, Analyse der Asche desselben und des Leinsamens, Leuchtweiss Nw. XXXIII, 127.

Harn, über die Constitution des der Menschen und der fleischfressenden Thiere, Liebig Nw. XXXII, 512. Ueber eine neue Säure im menschlichen, Heintz Nw. XXXIII, 127.

Harnsäure, über die Zersetzungsproducte derselben, Gregory XXXII, 275.

Heerlein, Carl, über die Verbindungen, welche durch Einwirkung des Broms auf spiroylige Säure entstehen XXXII, 65.

Hefe, über die Natur derselben, Schlossberger Nw. XXXIII, 383.

Heintz, über die Zusammensetzung der Zuckersäure XXXII, 267.

Helmholtz, über das Wesen der Fäulniss und der Gährung XXXI, 429.

Hemipinsäure, über dieselbe, Wöhler XXXI, 425.

Hermann, R., Untersuchungen über die Zirkonerde XXXI, 75. Untersuchungen einiger russischen Mineralien XXXI, 89. XXXIII, 87 und XXXIII, 282. Bemerkungen über den Zuckergehalt der sogenannten sibirischen Runkelrübe XXXIII, 246.

Hoffmann, C., über Statuen- und Bild-Bronze XXXII, 226.

Hohofen, über das Temperatur-Maximum in einem, und über den Effect der erwärmten Gebläseluft, Scheerer Nw. XXXI, 511.

Holzarten, Untersuchungen über die Elementarzusammensetzung der verschiedenen, und über den jährlichen Ertrag eines Hectares Waldung, Chevandier XXXI, 441.

Hölzer, Analyse der Asche einiger, Böttinger Nw. XXXIII, 127.

Holzfaser, über dieselbe und einige ihrer Verbindungen, Blondeau de Carolles XXXII, 427.

Holzgeist, über die Einwirkung der Borsäure auf denselben und den Alkohol, Ebelmen XXXIII, 63.

Holzkupfererz, über dasselbe, Hermann XXXIII, 293.

Holzschwefelsäure, über dieselbe, Carolles XXXII, 435.

Holzschwefelsaure Salze, über dieselben, Carolles XXXII, 429.

Humboldtilit, über die Vereinigung desselben und des Mellilits zu einer und derselben Gattung, Damour und Descloiseaux XXXI, 502.

Humopinsäure, über dieselbe, Wöhler XXXI, 427.

Hydrate, über die Zusammensetzung einiger, Schaffner Nw. XXXIII, 383.

Hydrochinon, farbloses, über dasselbe, Wöhler XXXII, 418. *Grünes*, über dasselbe, Wöhler XXXII, 419.

Hypochloritähnliches Mineral, über das von Bräunsdorf, Kersten XXXI, 103.

I.

Jacobi, M. H., über galvanische Messing-Reduction XXXII, 249.

Jalappenharz, chemische Untersuchung desselben, Kayser Nw. XXXIII, 127.

Jaune indien, über dasselbe und die darin enthaltene organische Säure (Euxanthinsäure), Erdmann XXXIII, 190.
Idryl, über dasselbe, Bödeker XXXIII, 249.
Jeffersonit, über denselben, Thomson XXXI, 501.
Jemsen, C. E., Beiträge zur Kenntniss der Schwefelalkalien in Beziehung auf ihre Anwendung zur Bereitung des Schlippe'schen Salzes XXXIII, 336.
Jewreinov, P., Kalium-Gold-Cyanür und Gold-Cyanür XXXII, 242.
Jodacetyl, über dasselbe, Kopp XXXIII, 185.
Jodäther, über die Zersetzung desselben durch die Wärme, Kopp XXXIII, 182. Ueber denselben, Marchand XXXIII, 186.
Jodblei, über ein Doppelsalz von demselben mit Chlorammonium, Völckel Nw. XXXII, 511.
Jodsäure, über dieselbe, Millon XXXI, 449. Darstellung derselben, Millon XXXI, 450. Wassergehalt derselben, Millon XXXI, 451.
Jodsaure Salze, über dieselben, Millon XXXI, 455.

K.

Kaffeebohnen, Untersuchung derselben, Rochleder Nw. XXXII, 512.
Kali, *chlorsaures*, über die oxydirende Einwirkung desselben auf neutrale Substanzen, Barreswill XXXI, 481. *Essigschwefelsaures*, über dasselbe, Melsens XXXII, 74. *Mannitschwefelsaures*, über dasselbe, Knop und Schnedermann XXXII, 414. *Neutrales jodsaures*, über dasselbe, Millon XXXI, 455. *Doppelt-jodsaures*, über dasselbe, Millon XXXI, 456. *Dreifach-jodsaures*, über dasselbe, Millon XXXI, 457. *Osmigsaures*, über dasselbe, Frémy XXXIII, 412. *Schwefelunterschwefelsaures*, über die Darstellung desselben, Plessy XXXIII, 348. *Xanthogensaures*, Darstellung desselben und über seine Zersetzungsproducte in der Wärme, Sacc Nw. XXXIII, 384. *Zuckersaures*, über dasselbe, Heintz XXXII, 271.
Kalium, über die Atomgewichte desselben, des Chlors und des Silbers, Erdmann und Marchand XXXI, 272. Reaction der schwefligen Säure auf dasselbe und das Natrium, Fordos und Gélis XXXI, 406.
Kalium-Gold-Cyanür, dasselbe und Gold-Cyanür, Jewreinov XXXII, 242.
Kalk, *buttersaurer*, über die Producte der trocknen Destillation desselben, Chancel XXXIII, 453. *Holzschwefelsaurer*, über denselben, Carolles XXXII, 437. *Jodsaurer*, über denselben, Millon XXXI, 461. *Phosphorsaurer*, über die Gegenwart desselben in den Weinen, Colin XXXIII, 62. *Stärkeschwefelsaurer*, über denselben, Carolles XXXIII, 446. *Zuckersaurer*, über denselben, Heintz XXXII, 271.
Kalkstein, weisser körniger von Drehbach bei Thum, Kersten XXXI, 105.
Kälte, starke künstliche, Marchand XXXII, 499.

Kane, Robert, über die chemische Beschaffenheit der Flachs- und Hanfpflanzen, mit Rücksicht auf die Bedingungen ihres Wachsthums und ihrer Zurichtung XXXII, 354.

Kaoline, über den Ursprung und die Zusammensetzung derselben oder der Porcellanerden, Brogniart und Malaguti XXXI, 129. Erfahrungen und Theorien über die Bildung derselben, Brogniart und Malaguti XXXI, 142.

Kartoffeln, über die Säure derselben, Ilisch Nw. XXXIII, 383.

Kauharz, über das sogenannte, und die in demselben gefundene neue organische Säure, Berlin XXXI, 274.

Kemp, Alexander, neues Verfahren Cyan zu bereiten XXXI, 63.

Kersten, C., über die chemische Zusammensetzung einiger sächsischer Mineralien und Gebirgsarten XXXI, 103. Chemische Untersuchung der Substanz der schwärzlich-braunen Concretionen im Fruchtschiefer XXXI, 108. Ueber Umwandlung von Bleivitriol in Bleiglanz durch organische Substanzen XXXI, 491.

Kieselsäureäther, über dieselben, Ebelmen XXXIII, 417.

Kieselzinkerz, über die Zusammensetzung des von Nertschinsk, Hermann XXXIII, 98.

Knallsaure Salze, über dieselben, Berzelius Nw. XXXIII, 127.

Knoblauchöl, Untersuchung desselben, Wertheim Nw. XXXIII, 383.

Knochenerde, Zersetzung derselben durch kohlensaure Alkalien, Nw. XXXIII, 383.

Knochenknorpel, über den fossiler und anderer alter Knochen, v. Bibra Nw. XXXII, 511.

Knop, W., chemisch-physiologische Untersuchung über die Flechten XXXI, 196. Derselbe und Schnedermann, über den Mannit XXXII, 411.

Kobalt, über die Oxyde und einige Verbindungen desselben, Beetz Nw. XXXI, 512. Ueber die Oxyde desselben und deren Verbindungen mit Kohlensäure, Beetz XXXII, 317.

Kobaltoxyd, doppelt-kohlensaures, über dasselbe, Schubert XXXIII, 255. *Pikrinsalpetersaures*, über dasselbe, Marchand XXXII, 36.

Kobell, v., über ein Nickelerz von Lichtenberg bei Steben in Baiern XXXII, 402. Ueber die Fortschritte der Galvanographie XXXIII, 390. Ueber die galvanische Anfertigung erhabener Typen, welche gleich den Holzschnitten gedruckt werden können XXXIII, 396.

Kohlenoxydgasgebläse, über dasselbe, Reich XXXIII, 477.

Kohlensäure, über die Zersetzung derselben und der kohlensauren Alkalien durch das Sonnenlicht, Draper XXXI, 21. Darstellung derselben und des oxydirten Stickgases, Stickstoffoxyduls, im starren Zustande, Natterer XXXI, 375. Ueber eine Erscheinung, welche die Seifenblasen darbieten, wenn sie auf derselben schwimmen, Marianini XXXI, 379.

Komensäure, über dieselbe, Stenhouse XXXIII, 359.

Komensaure Salze, über einige mekonsaure und komensaure Salze, Stenhouse XXXIII, 353.

Königswasser, über dasselbe und einen eigenthümlichen Körper, welchem es seine hauptsächlichen Eigenschaften verdankt, Baudrimont XXXI, 478.

Kopp, E., über die Zersetzung des Jodäthers durch die Wärme XXXIII, 182.

Kosmann, C. Ph., Vorkommen des Cumarins im Waldmeister XXXIII, 55.

Kreosot, über dasselbe, Deville XXXIII, 318.

Krüger, über die Erscheinungen beim Glühen des Chromoxydhydrats XXXII, 383.

Krutzsch, Herrmann, über das Amylmercaptan XXXI, 1.

Krystallform, Untersuchung über den Zusammenhang zwischen der der Körper und ihrer chemischen Zusammensetzung, zunächst bei den Silicaten mit einatomigen Basen, Wallmark XXXI, 196.

Kuhlmann, F., Versuche über die Fruchtbarmachung des Bodens durch Ammoniaksalze, salpetersaure und andere stickstoffhaltige Verbindungen XXXII, 9.

Kupfer, über die Atomgewichte desselben, des Quecksilbers und des Schwefels, Erdmann und Marchand XXXI, 385.

Kupferchlorid, über das Verhalten desselben zum Schwefelquecksilber, Rammelsberg Nw. XXXI, 512.

Kupferglimmer, über Kupferglimmer aus Cornwall, Hermann XXXIII, 294.

Kupferoxyd, über einige weinsaure und traubensaure Salze und ein besonderes Verhalten desselben, Werther XXXII, 385. *Jodsaures*, über dasselbe, Millon XXXI, 471. *Komensaures*, über dasselbe, Stenhouse XXXIII, 361. *Pikrinsalpetersaures*, über dasselbe, Marchand XXXII, 35. *Pyromekonsaures*, über dasselbe, Stenhouse XXXII, 259. *Weinsteinsaures*, über dasselbe, Werther XXXII, 387. *Traubensaures*, über dasselbe, Werther XXXII, 393. *Zuckersaures*, über dasselbe, Heintz XXXII, 274.

Kupfersalze, über einige natürliche phosphorsaure und natronsaure, Kühn Nw. XXXIII, 127.

Kupferschaum, über denselben, Hermann XXXIII, 297.

Kupfer-Uranglimmer, neues Vorkommen desselben im Schwarzburger Thale im Fürstenthum Schwarzburg-Rudolstadt, Bescherer XXXIII, 497.

Kupferwasserstoff, über denselben, Wurtz XXXII, 500.

L.

Lassaigne, Zusammensetzung des Nilschlammes XXXIII, 61. S. auch Chevallier.

Laurent, Aug., über eine neue Art der Bereitung des Anilins XXXII, 286.

Leberthran, über das Vorkommen des Phosphors in dem des Rochens, Gobley XXXIII, 374.

Leblanc, Felix, Untersuchungen über die Producte der Einwirkung des Chlors auf den Essigäther und besonders über den Ueberchlor-Essigäther XXXII, 80.

Leim, über denselben, Mulder XXXI, 284. Verhalten des Leimes beim anhaltenden Kochen desselben, Mulder XXXI, 318. Ueber die Zusammensetzung desselben, van Goudoever XXXI, 313.

Leinöl, über dasselbe, Sacc Nw. XXXII, 383.

Lepage, S. H., über einige neue milchsaure Salze XXXI, 377.

Letelletier, Felix, über die Wirkung des Zuckers in der Nahrung der körnerfressenden Thiere XXXIII, 108.

Leuchtenbergit, Bemerkungen über denselben, Hermann XXXI, 99.

Leucophan, über denselben, A. Erdmann XXXI, 166.

Lewy, B., Untersuchung des Maynaharzes XXXII, 94. Ueber das chinesische Wachs XXXI, 13.

Limon, über dasselbe, das Athamantin und die Analyse einer thierischen Concretion, Wöhler XXXIII, 39. Ueber dasselbe, Schmidt XXXIII, 51. Ueber dasselbe, Schmidt Nw. XXXIII, 383.

Linsenerz, über Linsenerz aus Cornwall, Hermann XXXIII, 296.

Lithion, über die Erkennung desselben bei Gegenwart von Natron, Stein XXXI, 361.

Lorbeerterpentinhydrat, über dasselbe und ostindisches Grasöl, Stenhouse Nw. XXXII, 511.

Luft, über die Abweichung in der Zusammensetzung der vom Meerwasser aufgelösten, sowohl zu verschiedenen Stunden des Tages, als zu verschiedenen Zeiten des Jahres, Morren XXXII, 444.

Luteolin, über dasselbe, Preisser XXXII, 154.

M.

Magnesia, über eine Reihe von Doppelsalzen, welche dieselbe, Natron und Schwefelsäure enthalten, Arrot XXXIII, 372. *Euxanthinsaure*, über dieselbe, Erdmann XXXIII, 202. *Jodsaure*, über dieselbe, Millon XXXI, 469. *Phosphorsaure*, über die Zersetzungsproducte derselben, Schaffner Nw. XXXII, 511. *Zuckersaure*, über dieselbe, Heintz XXXII, 271.

Magneteisenstein, Vorkommen von Chrom in dem von Seegen Mutter Gottes bei Altenberg, Kersten XXXI, 106.

Magnus, über die Spannkräfte des Wasserdampfes für die Temperaturen zwischen — 6,6° und + 104,6° C. XXXII, 1.

Malaguti und Sarzeaux, Wirkung des flüssigen Ammoniaks auf mehrere chromsaure Verbindungen aus der Magnesia-Gruppe XXXI, 186. S. auch Brogniart.

Maleïnsäure, über dieselbe, Büchner jun. Nw. XXXI, 512.

Manganoxydul, pikrinsalpetersaures, über dasselbe, Marchand XXXII, 41.

Mannit, über denselben und die Milchsäure, Favre XXXII, 362

Ueber denselben, Knop und Schnedermann XXXII, 411. Ueber das Vorkommen desselben in *Laminaria sacharina* und einigen andern Seegräsern, Stenhouse Nw. XXXII, 384. Vermeintliches Vorkommen desselben in den Wurzeln von *Triticum repens*, Stenhouse Nw. XXXIII, 384.

Mannitschwefelsäure, über dieselbe, Favre XXXII, 367. Ueber dieselbe, Knop und Schnedermann XXXII, 413. Ueber dieselbe und das Atomgewicht des Mannits, Knop und Schnedermann Nw. XXXIII, 128.

Marchand, R. F., Darstellung von Stickstoff XXXI, 375. Ueber die pikrinsalpetersauren Salze XXXII, 35. Ueber die Analyse des Schiesspulvers XXXII, 48. Analyse des Lauchstädter Mineralbrunnens XXXII, 463. Zersetzung der salpetrigen Säure durch glühende Metalle XXXII, 492. Zerlegung des Serpentins XXXII, 499. Starke künstliche Kälte XXXII, 499. Ueber die Säuren des gegohrenen Gurkensaftes XXXII, 506. Ueber den Aluminit und die verschiedenen bei Halle gefundenen Varietäten desselben XXXIII, 6. Ueber die Respiration der Frösche XXXIII, 129. Ueber den Jodäther XXXIII, 186. Ueber das specifische Gewicht der Platina XXXIII, 385. S. auch Erdmann.

Margaramid, über dasselbe, Boullay XXXII, 224.

Marianini, über eine Erscheinung, welche die Seifenblasen darbieten, wenn sie auf Kohlensäuregas schwimmen XXXI, 379.

Mästung, Versuche über die der Gänse, Persoz XXXII, 97.

Maynasharz, Untersuchung desselben, Lewy XXXII, 94.

Mehl, über die Resultate der Brodgährung und über den nährenden Werth des Brodes und Mehles verschiedener Länder, Thomson XXXI, 188.

Mekonsäure, über die Destillationsproducte derselben, Stenhouse Nw. XXXI, 512 und XXXII, 257. Ueber dieselbe und die Eisenoxydsalze, Stenhouse XXXIII, 355.

Mekonsaure Salze, über einige mekonsaure und komensaure Salze, Stenhouse XXXIII, 353.

Mellilit, über die Vereinigung desselben und des Humboldtilits zu einer und derselben Gattung, Damour und Descloiseaux XXXI, 502.

Mellon, über dasselbe und Mellonverbindungen, Liebig Nw. XXXII, 127.

Melsens, Untersuchung der Essigschwefelsäure XXXII, 71. Ueber das Nicotin XXXII, 372. Darstellung der krystallisirten Essigsäure XXXIII, 419.

Messing-Reduction, über galvanische, Jacobi XXXII, 249.

Metalle, über die Entschwefelung derselben im Allgemeinen, angewandt auf die Bereitung der Schwefelsäure, und besonders über die Entschwefelung des Antimonoxyds, Rousseau XXXII, 62. Ueber die elektro-chemische Ueberziehung derselben mit Oxyden, Becquerel XXXIII, 65.

Metallsäuren, Untersuchungen über dieselben, Frémy XXXI, 482.
Metapektinsäure, über dieselbe, Fromberg XXXII, 182.
Meteorstein, chemische Untersuchung des von Klein-Wenden, Rammelsberg Nw. XXXIII, 127. Chemische Untersuchung des am 16. September 1843 in der Nähe des Dorfes Klein-Wenden im Kreise Nordhausen niedergefallenen, Rammelsberg XXXIII, 229.
Methyloxyd, milchsaures, über dasselbe, Lepage XXXI, 377.
Milch, Untersuchungen über die blaue, Bailleul XXXI, 448. Analyse der eines Bocks, Schlossberger Nw. XXXIII, 384.
Milchsäure, über dieselbe und den Mannit, Favre XXXIII, 362.
Milchsaure Salze, über einige neue, Lepage XXXI, 377.
Milchzucker, über denselben, Carolles XXXIII, 448.
Millon, E., über eine neue Verbindung des Schwefels mit dem Chlor und Sauerstoff XXXIII, 380. Ueber die Jodsäure XXXI, 449.
Mineral, über ein neues allanitähnliches, Breithaupt Nw. XXXII, 511.
Mineralbrunnen, Analyse des Lauchstädter, Marchand XXXII, 463.
Mineralchemie, Beiträge zu derselben, Rammelsberg Nw. XXXII, 511.
Mineralien, Untersuchungen einiger russischen, Hermann XXXI, 89. XXXIII, 87 und XXXIII, 282. Ueber die Zusammensetzung einiger sächsischer Mineralien und Gebirgsarten, Kersten XXXI, 103. Ueber einige neue nordische, A. Erdmann XXXI, 165. Ueber einige, so wie über die Zusammensetzung des Platinerzes, Svanberg XXXI, 167. Ueber einige neue, Thomson XXXI, 494. Untersuchung einiger, Nw. XXXI, 512.
Mineralsubstanzen, über die Vertheilung derselben in den einzelnen Organen der Pflanzen, Vogel Nw. XXXIII, 128.
Mineralwasser, Analyse des von Driburg, Varrentrapp Nw. XXXI, 512. Analyse des zu Salzhausen, Liebig Nw. XXXI, 512. Analyse der von Tarasp und Fideris in Graubündten, Casselmann Nw. XXXIII, 127.
Monazit, Untersuchung desselben, namentlich in Bezug auf den angeblichen Thonerdegehalt desselben, Hermann XXXIII, 90.
Mondstein, über denselben, einen Feldspath, Brogniart und Malaguti XXXI, 131.
Moreïn, über dasselbe, Preisser XXXII, 156.
Morin, über dasselbe, Preisser XXXII, 155.
Morren, über die Abweichung in der Zusammensetzung der vom Meerwasser aufgelösten Luft, sowohl zu verschiedenen Stunden des Tages, als zu verschiedenen Zeiten des Jahres XXXII, 444.
Mulder, Untersuchung über einige Proteïn-Verbindungen XXXI, 281. Ueber die Oxydationsproducte des Proteïns im thierischen Organismus XXXI, 287. Verhalten des Leims beim anhaltenden Kochen desselben XXXI, 318. Ueber wachsartige Stoffe in den Pflanzen XXXII, 172. Ueber den Pflanzenleim XXXII, 176. Ueber eisenfreies Hämatin XXXII, 186. Zusammensetzung des Getreidefuselöles XXXII, 219. Ueber die Bestandtheile der Ackererde XXXII, 321.

Ueber die Condensation des Stickstoffes aus der Atmosphäre in der Ackererde und über das Ernährungsvermögen der organischen Bestandtheile des Bodens für die Pflanzen XXXII, 344. Ueber das Chlorophyll XXXIII, 478.

N.

Nährende Substanzen, physiologische Untersuchungen über dieselben, Bernard und Barreswill XXXIII, 58.

Narcotin, Untersuchungen über dasselbe und seine Zersetzungsproducte, Wöhler XXXI, 420. Einwirkung von Kalihydrat auf dasselbe, Wöhler XXXI, 428. Einwirkung von Chlor auf dasselbe und Opiansäure, Wöhler XXXI, 428. Ueber die Zusammensetzung desselben etc., Blyth Nw. XXXII, 511.

Natrium, Reaction der schwefligen Säure auf dasselbe und Kalium, Fordos und Gélis XXXI, 406.

Natron, über eine Reihe von Doppelsalzen, welche dasselbe, Magnesia und Schwefelsäure enthalten, Arrot XXXIII, 372. *Jodsaures*, über dasselbe, Millon XXXI, 466. *Mannitschwefelsaures*, über dasselbe, Knop und Schnedermann XXXII, 414. *Salpetersaures*, über das Vorkommen desselben in dem Wasser der Brunnthalerquelle bei München, Vogel jun. XXXIII, 398. *Zuckersaures*, über dasselbe, Heintz XXXII, 271.

Natterer, Johann, Darstellung der Kohlensäure und des oxydirten Stickgases, Stickstoffoxyduls, im starren Zustande XXXI, 375.

Nicotin, über dasselbe, Melsens XXXII, 372.

Nickelerz, über eins von Lichtenberg bei Steben in Baiern, v. Kobell XXXIII, 402.

Nickelglanz, Analyse eines krystallisirten Schladmiyer, Pless Nw. XXXIII, 383.

Nickeloxyd, *pikrinsalpetersaures*, über dasselbe, Marchand XXXII, 37. *Salpetersaures*, über dasselbe, Schubert XXXIII, 255. *Weinsteinsaures*, über dasselbe, Werther XXXII, 400.

Nilschlamm, Zusammensetzung desselben, Lassaigne XXXIII, 61.

Nitrodraconyl, über dasselbe, Glénard und Boudault XXXIII, 468.

Nitrodracyl, über dasselbe, Glénard und Boudault XXXIII, 462.

Nitrodracylsäure, über dieselbe, Glénard und Boudault XXXI, 113 und XXXIII, 463.

Nitrodracylsaure Salze, über dieselben, Glénard und Boudault XXXI, 113 und XXXIII, 464.

O.

Obsidian, über einen aus Indien, welcher beim Durchsägen mit Detonation zersprang, Damour XXXI, 380.

Ochsenblut, Analyse einiger Sorten von demselben, v. Baumhauer XXXII, 289.

Olivenit, über denselben, Hermann XXXII, 291.

Opiammon, über dasselbe, Wöhler XXXI, 422.
Opianäther, über denselben, Wöhler XXXI, 421.
Opiansäure, über dieselbe, Wöhler XXXI, 420.
Opianschweflige Säure, über dieselbe, Wöhler XXXI, 423.
Organische Farbstoffe, über den Ursprung und die Beschaffenheit derselben und besonders über die Einwirkung des Sauerstoffes auf dieselben, Preisser XXXII, 129.
Organische Körper, über die Röstung derselben, Reichenbach Nw. XXXI, 512.
Oroselon, über dasselbe, Winckler und Schuedermann XXXIII, 42.
Osmige Säure, über dieselbe, Frémy XXXIII, 411.
Osmigsaure Salze, Darstellung derselben, Frémy XXXIII, 411.
Osmium, über dasselbe, Frémy XXXIII, 407.
Osmium-Aequivalent, Bestimmung desselben, Frémy XXXIII, 409.
Oxamid, über die rationelle Zusammensetzung desselben so wie der sogenannten Amide überhaupt, Völckel Nw. XXXII, 510.

P.

Paracyan, über dasselbe, Thaulow XXXI, 227.
Parakomensäure, über dieselbe, Stenhouse XXXII, 263.
Parietin, über dasselbe, einen gelben Farbstoff, und über die anorganischen Bestandtheile der Flechten, Thomson XXXIII, 210. Dasselbe als ein Reactionsmittel auf Alkalien, Thomson XXXIII, 218.
Payen und Boussingault, Bemerkungen über die Analyse des Guano der Herren Girardin und Bidard XXXII, 115.
Pedroni, Analyse einer von den Eingeborenen der Umgegend von Caracas (Südamerika) zur Vergiftung ihrer Waffen angewandten Substanz XXXI, 446.
Peganit, über die Zusammensetzung desselben, Hermann XXXIII, 287.
Pektin, über dasselbe, die Pektinsäure und Metapektinsäure, Chodnew Nw. XXXIII, 384.
Pektinsäure, über dieselbe, Fromberg Nw. XXXI, 512 und XXXII, 179.
Pelletier, J. J., und Deville, H., über das Guajacharz XXXIII, 316. Derselbe und Walter, Philipp, über die Zersetzung des Bernsteins durch die Hitze XXXI, 114.
Peristerit, über denselben, Thomson XXXI, 495.
Persoz, J., Versuche über die Mästung der Gänse XXXII, 97.
Perthit, über denselben, Thomson XXXI, 495.
Pflanzen, über wachsartige Stoffe in denselben, Mulder XXXII, 172.
Pflanzenleim, über denselben, Mulder XXXII, 176.
Pflanzenschleim, über denselben und Bassorin, Schmidt Nw. XXXIII, 127.

Phakolith, über denselben, Svanberg XXXI, 167.

Phlorrhizin, über die optischen Eigenschaften desselben, des Salicins und des Cnicins, Bouchardat XXXII, 86.

Phosphor, Bericht über eine Abhandlung von Paul Thénard: über die Verbindung desselben mit Wasserstoff XXXIII, 79. Ueber das Vorkommen desselben in dem Leberthrane des Rochens, Gobley XXXIII, 374.

Photographische Bilder, über eine neue Methode, um die zur Aufnahme derselben bestimmten Platten zu reinigen, Daguerre XXXI, 40.

Physiologisch-chemische Untersuchungen, Enderlin Nw. XXXII, 511.

Phytelephas Ruiz et Pavon, Analyse der Samen desselben und Abscheidung der Cellulose aus den Pflanzentheilen, v. Baumhauer XXXII, 204.

Pikrinsalpetersaure Salze, über dieselben, Marchand XXXII, 35.

Pinus Picea, Analyse der Samen von derselben und von *Milium sativum*, Poluk Nw. XXXIII, 127.

Platina, über das specifische Gewicht derselben, Marchand XXXIII, 385.

Platinerz, über einige Mineralien, so wie über die Zusammensetzung desselben, Svanberg XXXI, 167.

Platinrückstand, über denselben, Claus XXXII, 479.

Pleischl, A., chemische Analyse des Prager Thonschiefers XXXI, 45.

Plessy, Mathieu, über die Darstellung des schwefelunterschwefelsauren Kali's XXXIII, 348.

Polianit, Untersuchung desselben, Plattner Nw. XXXI, 512.

Poeppig, E., über den Guano XXXII, 117.

Porcellanerden, über den Ursprung und die Zusammensetzung der Kaoline oder der Porcellanerden, Brogniart und Malaguti XXXI, 129.

Porcellanmassen, über künstliche, Brogniart und Malaguti XXXI, 145.

Poumarède, J. A., über eine neue Reihe von Doppelsalzen XXXIII, 376.

Praseolit, über denselben, A. Erdmann XXXI, 166.

Prasilit, über denselben, Thomson XXXI, 500.

Preisser, F., über den Ursprung und die Beschaffenheit der organischen Farbstoffe und besonders über die Einwirkung des Sauerstoffes auf dieselben XXXII, 129.

Probabilitätstheorien, Berzelius und dieselben, Liebig Nw. XXXII, 512.

Proteïn, über die Oxydationsproducte desselben im thierischen Organismus, Mulder XXXI, 287.

Proteïn-Verbindungen, Untersuchung über einige, Mulder XXXI, 281.

Prückner, C. P., Beiträge zur Kenntniss und Bereitung des Ultramarins, insbesondere in fabrikmässiger Hinsicht XXXIII, 257.
Purree, über dasselbe, Erdmann XXXIII, 190. Ueber den Ursprung desselben, Erdmann XXXIII, 248. Untersuchung einer gelben Substanz, welche unter dem Namen Purree von Indien kommt, Stenhouse Nw. XXXIII, 384.
Pyrochlor, über die Zusammensetzung des von Miask, Hermann XXXI, 94.
Pyroguajacsäure, über dieselbe, Sobrero Nw. XXXI, 512.
Pyromekonsäure, über dieselbe, Stenhouse XXXII, 257.
Pyrophor, über die Gefährlichkeit des aus Brechweinstein, Elsner XXXIII, 27.

Q.

Quecksilber, über die Atomgewichte desselben, des Kupfers und des Schwefels, Erdmann und Marchand XXXI, 385.
Quecksilberoxychlorür, über dasselbe, Thaulow XXXI, 370.
Quecksilberoxyd, weinsaures, über dasselbe, Werther XXXII, 402.
Quecksilberoxydul, weinsaures, über dasselbe, Werther XXXII, 402.
Quecksilber-Transport, über denselben, XXXII, 320.
Quercitreïn, über dasselbe, Preisser XXXII, 152.
Quercitrin, über dasselbe, Preisser XXXII, 151.
Quercitrinsäure, über dieselbe, Preisser XXXII, 152.

R.

Rammelsberg, chemische Untersuchung des am 6. September 1843 in der Nähe des Dorfes Klein-Wenden im Kreise Nordhausen niedergefallenen Meteorsteins XXXIII, 229.
Regnault, über die Spannkräfte der Wasserdämpfe XXXII, 449.
Reich, F., über das Kohlenoxydgasgebläse XXXIII, 477.
Reiset, J., über die Verbindung zweier neuer platinhaltiger alkalischer Basen XXXIII, 321.
Rhabarberwurzel, chemische Untersuchung derselben, Schlossberger und Döpping Nw. XXXII, 512.
Rhamneïn, über dasselbe, Preisser XXXII, 160.
Rhamnin, über dasselbe, Preisser XXXII, 159.
Rinden, chemische Untersuchung einiger, Stähelin und Hofstetter Nw. XXXIII, 127.
Roggen, Analyse desselben und der Weizenkleie, Fürstenberg XXXI, 195.
Rohrzucker, über denselben, XXXIII, 451.
Rose, H., einige Bemerkungen über die von Langlois entdeckte neue Säure des Schwefels XXXII, 253. Ueber die Titansäure XXXII, 296. Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak XXXII, 310. Ueber die Titansäure XXXII, 472. Ueber das

Schwefelcalcium XXXII, 478. Ueber die Titansäure XXXIII, 233.
Rousseau, über die Entschwefelung der Metalle im Allgemeinen, angewandt auf die Bereitung der Schwefelsäure, und besonders über die Entschwefelung des Antimonoxyds XXXII, 62.
Runkelrübe, Bemerkungen über den Zuckergehalt der sogenannten sibirischen, Hermann XXXIII, 246.
Ruolz, de, Untersuchung über die Mittel, eine Substanz zu bereiten, welche kein Blei enthält und dasselbe bei den technischen Gewerben ersetzt XXXII, 33.
Rutil, über denselben, Rose XXXII, 299.

S.

Saflor, über das gelbe Pigment desselben, Preisser XXXII, 143.
Salicin, über die optischen Eigenschaften desselben, des Phlorrhizins und des Cnicins, Bouchardat XXXII, 86.
Salpetersäure, Verhalten des Brechweinsteins zu derselben, Schweizer XXXIII, 474.
Salpetrige Säure, Zersetzung derselben durch glühende Metalle, Marchand XXXII, 492.
Salzthon, über denselben, Schafhäutl Nw. XXXIII, 383.
Santalin, über dasselbe, Preisser XXXII, 145.
Sarzeaux, s. Malaguti.
Sauerstoff, über den Ursprung und die Beschaffenheit der organischen Farbstoffe und besonders über die Einwirkung des Sauerstoffes auf dieselben, Preisser XXXII, 129. Ueber eine neue Verbindung des Schwefels mit demselben und dem Chlor, Millon XXXIII, 380.
Sauerstoffgas, Respiration im reinen, Marchand XXXIII, 152.
Säuren, über die Reaction einiger und besonders der schwefligen Säure auf die Metalle, Fordos und Gélis XXXI, 402.
Schalenblende, Untersuchung der von Raibel in Kärnthen, Kersten Nw. XXXIII, 383.
Schattenmann, über einige Versuche hinsichtlich der Anwendung von flüssigem Dünger und von Ammoniaksalzen zur Unterstützung verschiedener Culturen, und über das Zusammenpressen der Getreidefelder und des Graslandes durch die Chaussee-Walze XXXII, 25.
Schiesspulver, über die Analyse desselben, Marchand XXXII, 48. Ueber einige Versuche, die in der Absicht unternommen wurden, das Explodiren desselben während des Aufbewahrens zu verhindern, Fadéieff XXXIII, 363.
Schmidt, über das Asaron XXXIII, 221.
Schnedermann, s. Knop.
Schröder, G. D., über das Tri-oxy-proteïn XXXI, 309. Ueber das Chlor-Chondrin XXXI, 364.
Schubarth, einige Notizen über rothes und blaues Glas XXXIII, 300.

Schubert, chemische Notizen XXXIII, 253.
Schützenbach, über den Zucker XXXIII, 99.
Schwefel, über die Atomgewichte desselben, des Kupfers und des Quecksilbers, Erdmann und Marchand XXXI, 385. Einige Bemerkungen über die von Langlois entdeckte neue Säure desselben, Rose XXXII, 253. Ueber eine neue Verbindung desselben mit dem Chlor und Sauerstoff, Millon XXXIII, 380.
Schwefelalkalien, Beiträge zur Kenntniss derselben in Beziehung auf ihre Anwendung zur Bereitung des Schlippe'schen Salzes, Jemsen XXXIII, 336.
Schwefelammonium, über die Producte der Einwirkung desselben auf einige organische Körper, und über die copulirten Säuren der Chlornaphtalinverbindungen, Zinin XXXIII, 29.
Schwefelblausäure, Untersuchungen über die Zersetzungsproducte derselben und der Ueberschwefelblausäure, Völckel Nw. XXXII, 511.
Schwefelcalcium, über dasselbe, Rose XXXII, 478 und Nw. XXXII, 510.
Schwefelcyankalium, über Darstellung desselben, Liebig Nw. XXXIII, 383.
Schwefelcyanmetalle, über die Producte der trocknen Destillation derselben, Gerhardt XXXI, 438.
Schwefelcyan-Schwefelmetalle, über das Verhalten derselben in höherer Temperatur, Völckel Nw. XXXIII, 383.
Schwefelsäure, über die Einwirkung derselben auf Ferrocyankalium und über die medicinische Blausäure, Thaulow XXXI, 234. Ueber das in der käuflichen aufgelöste schwefelsaure Bleioxyd und die Unfällbarkeit seines Metalles als Sulfür durch Schwefelwasserstoff, Dupasquier XXXI, 417. Ueber eine Reihe von Doppelsalzen, welche dieselbe, Natron und Magnesia enthalten, Arrot XXXIII, 372. Ueber die Dichtigkeit der Dämpfe derselben, der Essigsäure und Ameisensäure, Bineau XXXIII, 423.
Schweflige Säure, über die Reaction einiger Säuren und besonders der schwefligen Säure auf die Metalle, Fordos und Gélis XXXI, 402. Ueber die von Berthier vorgeschlagene Anwendung derselben in der chemischen Analyse, Böttinger Nw. XXXIII, 384.
Schwefligsaure Salze, über dieselben, Muspratt Nw. XXXII, 512.
Schweizer, über das Aethyl-Sulfocarbonat XXXII, 254. Ueber einige wasserhaltige Talksilicate XXXII, 378. Ueber die Einwirkung der Säuren und Basen auf Brechweinstein XXXIII, 470.
Seifenblasen, über eine Erscheinung, welche dieselben darbieten, wenn sie auf Kohlensäuregas schwimmen, Marianini XXXI, 379.
Semibenzidam, über dasselbe, Zinin XXXIII, 34.
Seminaphtalidam, über dasselbe, Zinin XXXIII, 30.
Serpentin, über den Chromgehalt desselben, Süersen XXXI, 486. Zerlegung desselben, Marchand XXXII, 499.
Siedehitze, die der chemischen Verbindungen, das wesentlichste Kenn-

zeichen zur Ermittelung ihrer Componenten, Schröder Nw. XXXII, 511.
Silber, über die Atomgewichte desselben, des Chlors und Kaliums, Erdmann und Marchand XXXI, 272.
Silberoxyd, *ätheressigschwefelsaures*, über dasselbe, Melsens XXXII, 77. *Essigschwefelsaures*, über dasselbe, Melsens XXXII, 76. *Komensaures*, über dasselbe, Stenhouse XXXIII, 362. *Pikrinsalpetersaures*, über dasselbe, Marchand XXXII, 42. *Weinsteinsaures*, über dasselbe, Werther XXXII, 402. *Zuckersaures*, über dasselbe, Heintz XXXII, 274.
Silbersuperoxyd, über dasselbe, Wallquist XXXI, 179. Ueber dasselbe, Fischer XXXII, 108. Ueber die Natur des (sogenannten) Silbersuperoxyds, ein Beitrag zur Geschichte des Silbers, Fischer XXXIII, 237.
Silicit, über denselben, Thomson XXXI, 496.
Sonnenlicht, über die Zersetzung des Kohlensäuregases und der kohlensauren Alkalien durch dasselbe, Draper XXXI, 21.
Spiroylige Säure, über die Verbindungen, welche durch Einwirkung des Broms auf dieselbe entstehen, Heerlein XXXII, 65.
Stärkeschwefelsaure Salze, über dieselben, Carolles XXXIII, 441.
Statuen- und Bild-Bronze, über dieselbe, Hoffmann XXXII, 226.
Stein, über die Erkennung des Lithions bei Gegenwart von Natron XXXI, 361.
Steinberg, C., Mittheilung über Aluminit bei Halle XXXII, 495.
Stenhouse, John, über die Destillationsproducte der Mekonsäure XXXII, 257. Ueber einige mekonsaure und komensaure Salze XXXIII, 353.
Stickstoff, Darstellung desselben, Marchand XXXI, 375. Ueber die Condensation desselben aus der Atmosphäre in der Ackererde und über das Ernährungsvermögen der organischen Bestandtheile des Bodens für die Pflanzen, Mulder XXXII, 344.
Stickstoffoxydul, Darstellung der Kohlensäure und des oxydirten Stickgases, Stickstoffoxyduls, im starren Zustande, Natterer XXXI, 375.
Strontian, *jodsaurer*, über denselben, Millon XXXI, 465.
Strychnin, Reaction auf dasselbe, Erdmann und Marchand XXXI, 374.
Substanz, Analyse einer von den Eingeborenen der Umgegend von Caracas (Südamerika) zur Vergiftung ihrer Waffen angewandten, Pedroni XXXI, 446.
Süersen, J. F., über den Chromgehalt des Serpentins XXXI, 486.
Sulfohydrochinon, über dasselbe, Wöhler XXXIII, 421. *Braunes*, über dasselbe, Wöhler XXXII, 421. *Gelbes*, über dasselbe, Wöhler XXXII, 423.
Sulfopiansäure, über dieselbe, Wöhler XXXI, 423.
Sumpfgas, über Sumpf- und Grubengas, Bildung der Stein- und Braun-

kohlen; über Kohlensäure-Exhalationen und Bildung der Sauerquellen, Bischof XXXI, 321.
Svanberg, L. F., über die Zusammensetzung des in den schwedischen Gebirgen vorkommenden Feldspaths und über die Bestandtheile des Hälleflinta's XXXI, 161. Ueber einige Mineralien, so wie über die Zusammensetzung des Platinerzes XXXI, 167.

T.

Tagua-Nuss, chemische Untersuchung derselben oder des vegetabilischen Elfenbeins, Connell XXXII, 441.
Talkapatit, über denselben, ein neues Mineral, Hermann XXXI, 101.
Talksilicate, über einige wasserhaltige, Schweizer XXXII, 378.
Teschemacher, E. F., Untersuchung des afrikanischen Guano XXXIII, 120.
Thaulow, Harald, über die Zersetzungsproducte des Cyansilbers XXXI, 220. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Ferrocyankalium und über die medicinische Blausäure XXXI, 234. Ueber das Quecksilberoxychlorür XXXI, 370.
Thomson, Robert D., über die Resultate der Brodgährung und über den nährenden Werth des Brodes und Mehles verschiedener Länder XXXI, 188. Ueber das Parietin, einen gelben Farbstoff, und über die anorganischen Bestandtheile der Flechten XXXIII, 210.
Thomson, Thomas, über einige neue Mineralien XXXI, 494.
Thonerde, weinsaure, über dieselbe, Werther XXXII, 403.
Thonerdesubsesquisulfat, über dasselbe, Thomson XXXI, 498.
Thonschiefer, chemische Analyse des Prager, Pleischl XXXI, 45.
Tiegelzange, über eine neue, Schubert XXXIII, 253.
Titaneisen, über dasselbe, XXXII, 472. Ueber dasselbe, v. Kobell Nw. XXXIII, 127.
Titanit, über denselben, Rose XXXIII, 233.
Titansäure, über dieselbe, Rose Nw. XXXI, 512. XXXII, 296. XXXII, 472 und XXXIII, 233.
Trass, s. Cement.
Traubensaure Salze, über einige weinsaure und traubensaure Salze und ein besonderes Verhalten des Kupferoxyds, Werther XXXIII, 385.
Traubensaures Ammoniak-arsenige Säure, über dieselbe, Werther XXXII, 408.
Traubensaures Kali-arsenige Säure, über dieselbe, Werther XXXII, 404.
Traubensaures Natron-arsenige Säure, über dieselbe, Werther XXXII, 406.
Traubenzucker, Analyse desselben, Carolles XXXIII, 449.
Tri-oxy-protein, über dasselbe, Schröder XXXI, 309.
Turgit, über denselben, ein neues Mineral, XXXIII, 96.
Türkis, über die Zusammensetzung des orientalischen, Hermann XXXIII, 282.

Turteltaube, vergleichende Analyse der von einer genossenen Nahrung und der ausgeschiedenen Excremente, zur Feststellung der Frage: ob bei der Respiration der Körnerfresser Stickstoff ausgehaucht werde? Boussingault XXXIII, 173.

Typen, über die galvanische Anfertigung erhabener, welche gleich den Holzschnitten gedruckt werden können, v. Kobell XXXIII, 396.

U.

Ueberchlor-Essigäther, Untersuchungen über die Producte der Einwirkung des Chlors auf den Essigäther und besonders über den Ueberchlor-Essigäther, Leblanc XXXII, 80.

Ultramarin, Beiträge zur Kenntniss und Bereitung desselben, insbesondere in fabrikmässiger Hinsicht, Prückner XXXIII, 257.

Unger, über den Xanthicoxydgehalt des Guano XXXII, 507.

Uran, über die Schwefelverbindungen desselben, Völckel Nw. XXXIII, 383.

Uranglimmer, Prüfung des von Johanngeorgenstadt und mehrerer Abänderungen von Uranpecherz auf einen Vanadingehalt, Kersten XXXI, 106.

Uranpecherz, Prüfung mehrerer Abänderungen von demselben und des Uranglimmers von Johanngeorgenstadt auf einen Vanadingehalt, Kersten XXXI, 106.

Usninsäure, über dieselbe, Knop XXXI, 197.

Usninsaure Salze, über dieselben, Knop XXXI, 199.

V.

Valeriansäure, über die angebliche Erzeugung von derselben aus Indigo und über die Säure, welche beim Schmelzen mit Kali als Lycopodium entsteht, Muspratt Nw. XXXIII, 383.

Vanadin, Vorkommen desselben in einem Eisensteine, Kersten XXXI, 106.

Vanadin-Bronzit, Analyse des von Bracco, Schafhäutl Nw. XXXIII, 383.

Vegetabilien, Untersuchungen über die unorganischen Bestandtheile derselben, Fresenius und Will Nw. XXXIII, 127.

Vegetation, über dieselbe, vom chemischen Gesichtspuncte betrachtet, Calvert und Ferrand XXXI, 15.

Vierfach-Schwefelammonium, über dasselbe, Fritzsche XXXII, 313.

Vogel jun., über das Vorkommen des salpetersauren Natrons in dem Wasser der Brunnthalerquelle bei München XXXIII, 398.

W.

Wachs, über die Bildung des der Bienen, Dumas und Edwards XXXI, 5. Ueber das chinesische, Lewy XXXI, 13. Ueber

die Einwirkung der Alkalien auf dasselbe, Warington und Francis XXXII, 282.

Wallmark, L. J., Untersuchung über den Zusammenhang zwischen der Krystallform der Körper und ihrer chemischen Zusammensetzung, zunächst bei den Silicaten mit einatomigen Basen XXXI, 169.

Wallquist, E., über das Silbersuperoxyd XXXI, 179.

Walter, Philipp, s. Pelletier.

Warington, Robert, und Francis, über die Einwirkung der Alkalien auf das Wachs XXXII, 282.

Wärme, verschiedene Beobachtungen über die thierische, Davy XXXII, 509.

Wasser, Ausdehnung desselben über und unter dem Gefrierpuncte, XXXII, 493.

Wasserdampf, über die Spannkräfte desselben für die Temperatur zwischen — 6,6° und + 104,6° C., Magnus XXXII, 1.

Wasserdämpfe, über die Spannkräfte derselben, Regnault XXXII, 449.

Wasserstoff, Bericht über eine Abhandlung von Paul Thénard: über die Verbindung des Phosphors mit demselben XXXIII, 79. Ueber die vermeintlichen Verbindungen desselben mit Eisen, Wismuth und Schwefelarsen, Schlossberger und Fresenius Nw. XXXIII, 384.

Wasserstoffgas, Respiration im reinen, Marchand XXXIII, 154.

Wawellit, über die Zusammensetzung desselben, Hermann XXXIII, 288.

Weinsaure Salze, über einige weinsaure und traubensaure Salze und ein besonderes Verhalten des Kupferoxyds, Werther XXXII, 385.

Weizenkleie, Analyse derselben und des Roggens, Fürstenberg XXXI, 195.

Wermuthsäure, über dieselbe, Zwenger Nw. XXXI, 512.

Werther, über einige weinsaure und traubensaure Salze und ein besonderes Verhalten des Kupferoxyds XXXII, 385.

Wiesenerz, das von Polenz, Kersten XXXI, 107.

Wismuth, über einige Verbindungen desselben, besonders in Rücksicht der Zusammensetzung des Wismuthoxyds, Heintz Nw. XXXIII, 383.

Wismuthoxyd, zuckersaures, über dasselbe, Heintz XXXII, 273.

Wöhler, Untersuchungen über das Narcotin und seine Zersetzungsproducte XXXI, 420. Ueber das Chinon XXXII, 416. Ueber das Athamantin, das Limon und die Analyse einer thierischen Concretion XXXIII, 39.

Wolframsäure, zur Darstellung derselben, Schubert XXXIII, 254.

Wurtz, Ad., über den Kupferwasserstoff XXXII, 500. Umwandlung von Fibrin in Buttersäure XXXII, 501. Ueber das lösliche Eiweiss XXXII, 503.

X.

Xanthicoxyd, Vorkommen desselben im Guano, Magnus Nw. XXXIII, 384.
Xanthopénsäure, über dieselbe, Wöhler XXXI, 422.
Xyloïdin, über dasselbe, Buijs Ballot XXXI, 209.

Y.

Yttererde, über das Vorkommen von derselben und Ceroxydulsilicaten im sächsischen Erzgebirge, Kersten Nw. XXXIII, 383.
Ytterotantalit, über das Vorkommen desselben im Ilmengebirge, Hermann XXXIII, 87.

Z.

Zinin, N., über die Producte der Einwirkung des Schwefelammoniums auf einige organische Körper, und über die copulirten Säuren der Chlornaphtalinverbindungen XXXIII, 29.
Zink, über das Aequivalent desselben, Favre XXXI, 279. Reaction der schwefligen Säure auf dasselbe, Fordos und Gélis XXXI, 407. Ueber das Atomgewicht desselben, A. Erdmann Nw. XXXIII, 127.
Zinkoxyd, *pikrinsalpetersaures*, über dasselbe, Marchand XXXII, 39. *Weinsaures*, über dasselbe, Werther XXXII, 401. *Zuckersaures*, über dasselbe, Heintz XXXII, 272.
Zinn, Analyse einer Legirung von demselben und Antimon, Chevallier und Lassaigne XXXI, 372. Ueber das Vorkommen von gediegenem in den Ural'schen Goldseiffen, Hermann XXXIII, 300.
Zinnoxydul, *weinsaures*, über dasselbe, Werther XXXII, 403.
Zirkonerde, Untersuchungen über dieselbe, Hermann XXXI, 75. Darstellung derselben, Hermann XXXI, 75. Atomgewicht derselben, Hermann XXXI, 77. *Kalihaltige*, Hermann XXXI, 79. *Kohlensaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 81. *Phosphorsaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 83. *Schwefelsaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 83. *Einfach-schwefelsaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 84. *Doppelt-basische schwefelsaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 84. *Dreifach-basische schwefelsaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 84. *Sechsfach-basische schwefelsaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 85. *Schwefligsaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 85. *Doppelt-basische oder halbsalzsaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 87. *Wasserhaltige oder krystallisirte halbsalzsaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 87. *Flusssaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 88. *Salpetersaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 88. Neutrale *salpetersaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 88. Doppelt-

basische salpetersaure, über dieselbe, Hermann XXXI, 88. *Dreifach-basische salpetersaure*, über dieselbe, Hermann XXXI, 89.

Zirkonhydrat, über dasselbe, Hermann XXXI, 80.

Zirkonium, über dasselbe, Hermann XXXI, 78.

Zucker, über denselben, Schützenbach XXXIII, 99. Ueber die Wirkung desselben in der Nahrung der körnerfressenden Thiere, Letelletier XXXIII, 108.

Zuckerarten, Betrachtung über die Constitution derselben, Carolles XXXIII, 447.

Zuckersäure, über dieselbe und ihre Salze, Heintz Nw. XXXI, 512. Ueber die Zusammensetzung derselben, Heintz XXXII, 267. Ueber dieselbe, Heintz Nw. XXXIII, 383.

Zweidrittel-Fluorzirkonium-Kalium, über dasselbe, Hermann XXXI, 81.

Druck der Teubner'schen Officin in Leipzig.











